

СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКОЕ ОТКРЫТІЕ ЯДОВЪ

ВЪ

ПИЩЕВЫХЪ ВЕЩЕСТВАХЪ, ВОЗДУХЪ, ОСТАТКАХЪ ПИЩИ,
ЧАСТЯХЪ ТѢЛА и т. д.

Д-ра Георга Драгендорфа,

ординарнаго профессора фармаціи въ дерптскомъ университетѣ.

Съ нѣмецкаго изданія, совершенно переработаннаго авторомъ и снаб-
женнаго многочисленными дополненіями, по порученію Главнаго
Военно-Медицинскаго Управленія

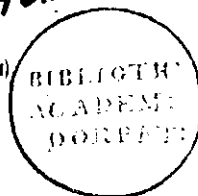
ПЕРЕВЕЛИ

М. Капустинъ и Н. Ментинъ.

Съ рисунками въ текстѣ.

Ак. 72 252.

(ИЗДАНІЕ ГЛАВНАГО ВОЕННО-МЕДИЦИНСКАГО УПРАВЛЕНІЯ)

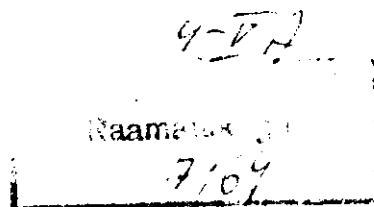


САНКТ-ПЕТЕРБУРГЪ.

ВЪ ТИПОГРАФІИ ЯКОВА ТРЕЯ,
Разъѣзжая, № 54.

1875.

Н. Мектинымъ переведены слѣдующіе параграфы: съ § 290 по § 336 и съ § 362 по § 487 включительно; остальной переводъ сдѣланъ М. Канустинымъ.



С. С. С. С.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Во многихъ государствахъ, также какъ и въ Россіи, законъ возлагаетъ производство химическихъ изслѣдованій, имѣющихъ цѣлю доказать происшедшее отравленіе, на аптекаря. Хотя до сихъ поръ у насъ и имѣютъ еще силу установленныя правила, которыми опредѣляется ходъ такихъ изслѣдованій, ограниченныхъ, кромѣ того, тѣсными предѣлами, но каждый понимающій дѣло согласится, что правила эти столь же мало удовлетворяютъ практическимъ потребностямъ, какъ мало отвѣчаютъ современному состоянію науки. Отмѣны существующихъ правилъ слѣдуетъ настоятельно желать, и это желаніе оправдывается стремленіемъ нашихъ фармацевтовъ быть въ состояніи отвѣчать тѣмъ требованіямъ, которыя могутъ быть по справедливости предъявляемы къ нимъ государствомъ. Я желалъ дать руководящія указанія въ этихъ стремленіяхъ моимъ ученикамъ и друзьямъ изъ сословія аптекарей.

Моей задачей было собрать въ одно цѣлое различные способы, которыми обладаетъ въ настоящее время наука для выдѣленія и открытія каждаго яда и указать на ихъ преимуще-

щества и недостатки, въ особенности же на степень пригодности ихъ, обнаруженную практическимъ примѣненіемъ.

Я въ принципѣ возстаю противъ всякаго принужденія со стороны закона относительно того пути, который долженъ быть избранъ для открытія какаго-либо яда. Именно поэтому я хотѣлъ бы оградить себя отъ упрека въ желаніи установить такую схему, которой экспертъ долженъ бы слѣпо держаться. Мое дѣло заключается только въ томъ, чтобы способствовать читателю въ разрѣшеніи соответственныхъ вопросовъ и только облегчать ему выборъ способа и самое слѣдованіе избранному пути. Я желалъ бы, чтобы именно въ последнемъ смыслѣ понимаемы были приводимыя мною указанія на источники.

Особенное вниманіе я обращаю на то обстоятельство, чтобы облегчить эксперту-химику пользованіе получаемыми имъ результатами и указать вообще, насколько далеко должны простирается его выводы изъ этихъ результатовъ. Можетъ быть, нѣкоторымъ покажется, что та роль, которую я отвожу химику, ограничена слишкомъ узко. Однако, мнѣ казалось важнымъ оградить его отъ упрековъ и нападокъ, очень часто направляемыхъ противъ мнѣнія химика ловкой защитой. Это кажется мнѣ нелишнимъ, особенно въ настоящее время, послѣ тѣхъ перемѣнъ, которымъ подверглось наше судопроизводство. Всякое выходженіе за предѣлы своей компетентности, которое дозволить себѣ химикъ, можетъ быть предметомъ нападокъ, въ виду которыхъ могутъ быть заподозрѣны и лишены довѣрія и спеціальныя его выводы, особенно въ глазахъ лицъ, которымъ принадлежитъ окончательный приговоръ.

Такъ какъ я писалъ эту книгу, имѣющую практическое назначеніе, преимущественно для аптекарей и врачей, то я былъ въ правѣ предположить основныя свѣденія изъ химіи и

токсикологін извѣстными. Я намѣренно избѣгалъ всякихъ теоретическихъ разъясненій. Точно также я считалъ возможнымъ ожидать со стороны читателей удовлетворительнаго знакомства съ основными понятіями и манипуляціями качественного и количественнаго химическаго анализа. Поэтому меньшее вниманіе обращено было мною на способы, служащіе для распознаванія какаго-либо чистаго вещества, чѣмъ на способы, имѣющіе цѣлю выдѣлить и опредѣлить природу ядовитаго вещества, имѣющагося въ небольшомъ количествѣ въ значительной массѣ постороннихъ, особенно органическихъ, примѣсей. Я старался обратить особенное вниманіе на сложные случаи, преимущественно на рѣшеніе вопроса о томъ, какимъ образомъ нѣсколько ядовъ, находящихся вмѣстѣ, могутъ быть опредѣлены въ отдѣльности. По возможности, я имѣлъ въ виду и способы опредѣленія количества яда въ изслѣдуемомъ объектѣ, но останавливался только на тѣхъ изъ нихъ, которые, по моему мнѣнію, прямопригодны для этихъ опредѣленій. Лицъ, желающихъ дальнѣйшихъ свѣденій, я отсылаю къ аналитическимъ сочиненіямъ Г. Розе, Фрезеніуса, Зонненшейна, Вилля и др.

Далѣе, я старался установить такой ходъ работъ, слѣдуя которому можно придти къ выдѣленію и открытію нѣсколькихъ ядовъ, находящихся вмѣстѣ. Впрочемъ, я желалъ бы, чтобы эта часть моего труда была принимаема только, какъ попытка. Насколько велика важность такихъ указаній, настолько-же недостаточны еще научныя основанія для полной ихъ разработки.

Способы дѣйствія отдѣльныхъ ядовъ отчасти указаны мною, хотя я былъ далекъ отъ того, чтобы въ каждомъ случаѣ дать полную картину дѣйствія яда. Въ этомъ отношеніи не могу отрицать, что мнѣ было трудно избрать надлежащіе предѣлы. Обыкновенно я преимущественно указываю на тѣ припадки

которые остаются замѣтными и нѣкоторое время спустя послѣ смерти. Нѣсколько подробнѣе я касался распредѣленія ядовъ въ тѣлѣ высшихъ животныхъ, которое даетъ возможность отвѣчать на вопросъ, въ какихъ частяхъ тѣла, при происшедшемъ отравленіи, будетъ находиться ядъ. Въ томъ, что при изслѣдованіи трупа отравленнаго нельзя ограничиваться доказательствомъ присутствія ядовитаго вещества въ содержимомъ кишечнаго канала, но, гдѣ только возможно, должно также попытаться доказать и всасываніе этого вещества или его ближайшихъ продуктовъ разложенія, въ настоящее время едва ли можетъ быть какое-либо сомнѣніе.

Для открытія нѣкоторыхъ ядовъ мы не имѣемъ до сихъ поръ характеристическихъ химическихъ реакцій. Для точнаго опредѣленія ихъ природы необходимы фیزیологическіе опыты, которые лучше могутъ быть произведены врачами, чѣмъ химиками. Но это послѣднее обстоятельство не удержало меня отъ описанія и такихъ ядовъ, такъ какъ и здѣсь мы имѣемъ задачу — настолько изолировать эти яды, чтобы врачъ могъ примѣнить ихъ для своихъ опытовъ. Напротивъ, производство фیزیологическихъ опытовъ, относительно которыхъ я и не могу и не желаю давать указаній, или совсѣмъ не описано мною или только поверхностно.

Излагая во введеніи важнѣйшія общія правила для производства судебно химическихъ изслѣдованій кратко, я опасался слишкомъ расширить этотъ отдѣлъ.

Съ этимъ краткимъ вступленіемъ я представилъ эту книгу вниманію читателей при первомъ ея появленіи на нѣмецкомъ языкѣ. Въ настоящее время, когда я, къ моему удовольствію, вижу передъ собой русскій переводъ, я имѣю добавить лишь немного. Прежде всего замѣчу, что, какъ это сдѣлано уже

было мною, при появленіи французскаго перевода, я старался дополнить соотвѣтственныя мѣста всѣми новѣйшими работами, относящимися къ моему предмету, и въ особенности наиболѣе существенными данными изъ моего сочиненія *Beiträge zur gerichtlichen Chemie*. Затѣмъ я долженъ сказать, что теперь я придаю еще болѣе значеніе отдѣленію ядовъ другъ отъ друга путемъ изолированія, и потому я старался найти такой ходъ анализа, который позволяетъ доказать присутствіе или отсутствіе возможно большаго числа ядовъ. Послѣдовательное проведеніе этого плана потребовало почти радикальной переработки моей книги. Было ли необходимо предпринимать столь большой трудъ? Я полагаю, что на этотъ вопросъ можно коротко отвѣтить словами, высказанными мною въ моихъ *Beiträge z. gerichtl. Chemie*: «путь, который приводитъ къ выдѣленію при отсутствіи яда, характеристическихъ реакцій послѣдняго, уже можетъ часто имѣть тоже значеніе, что и реакціи распознаванія.»

Что касается въ частности до предлагаемаго мною хода изслѣдованія, то, какъ при моихъ собственныхъ работахъ, такъ и при работахъ моихъ учениковъ, я видѣлъ, что слѣдованіе ему въ громадномъ большинствѣ случаевъ приводитъ къ открытію яда. Что я въ настоящее время еще не считаю этого хода примѣнимымъ повсюду, между прочимъ, и видно изъ заключительныхъ словъ моихъ въ *Beiträge z. gerichtl. Chemie* (стр. 294)

Авторъ.

Дерптъ, 8 апрѣля 1874 года.

ОГЛАВЛЕНИЕ.

§§	Стр.	§§	Стр.
Введение	4	Определение связанного аммиака	25. 39
I. Общие правила	—	Corpus delicti	26. 40
Цель судебно-химических исследований	1. —	Отравление газообразным аммиаком	27. —
Объекты ихъ	2. —	Препараты аммиака	28. 42
Доставка и сохранение ихъ	3. —	Летучия амидистая вещества	43
Свидетели при производстве исследований	4. 2	Определение и т. д.	29. —
Протоколъ и corpus delicti	5. 3	б) <i>Летучия тела, которые лучше отгоняются изъ поджигенныхъ смесей.</i>	44
Переисследование	6. 4	Отделение	30. —
Объекты при исследовании труновъ	7. —	Схема для различения относящихся сюда ядовъ	31. 43
Правила при исследовании вырытыхъ труновъ	8. 3	Anaesthetica, алкоголь, эфирные масла и т. д.	49
Деление объекта для различныхъ пробъ	9. —	Общая замечания	—
Можетъ-ли экспертъ требовать просмотра актовъ?	40. 6	Отделение	32. —
Вопросы, на которые можетъ отвечать экспертъ	44. 7	Хлороформъ и т. д.	33. —
Значение судебно-химического анализа для судебной власти	42. 8	Определение	34. —
Способы исследования на яды	43. 11	Свойства и открытие въ крови	—
Основания для выбора способовъ	44. —	Хлористый элазъ, Аравовъ эфиръ, хлорист. этиленъ	35. 32
II. Реактивы	47	Хлораль-гидратъ	36. 53
Испытание важности изъ нихъ	45. —	Алкоголь, эфиръ, уксусный эфиръ, скипидаръ, углеродъ, бензинъ и т. д.	54
Фильтровальная бумага	46. 24	Открытие	37. —
Специальная часть	25	Corpus delicti	38. 57
A. Предварительныя пробы	—	Свойства алкоголя и эфира	39. —
Описание ихъ	47. —	Количественное определение	40. 58
Применение ихъ	48. 32	Концентрация введеннаго въ тело алкоголя	41. —
Какия вещества можно иметь въ виду по результату ихъ?	49. 33	Бензинъ, петролеумный эфиръ, уксусный эфиръ, скипидаръ, углеродъ	42. —
B. Способы для отделения и открытия отдельныхъ ядовъ	—	Постороннія вещества спиртныхъ жидкостей	43. 59
Предварительныя замечания	—	Свиное масло	44. 60
Порядокъ, въ которомъ должно происходить исследование на различные яды	20. —	Метиловый алкоголь	61
I. Яды, которые могутъ быть отдѣлены перегонкой изъ исследуемаго объекта	34	Какъ примѣсь къ винному спирту	45. —
Общая замечания	—	Эфирныя масла	62
Перечисленіе относящихся сюда веществъ	21. —	Открытие	46. —
Подраздѣленія	22. 35	Растенія съ эфирными маслами	47. 63
а) <i>Вещества, перегоняемыя изъ щелочныхъ жидкостей</i>	—	Камфора	48. 64
Аммиакъ	—	Прибавленіе I: жирныя масла	—
Общая замечания	23. —	Отдѣленіе	49. —
Определение свободного аммиака	24. 37	Прибавленіе II: петролеумный эфиръ	65
		Общая замечания	50. 66
		Дѣйствіе	51. —

	§§	Стр.		§§	Стр.
Отделение	52.	66	Оксид углерода	94.	103
Распознавание	53.	—	Открытие его в крови	95.	104
Где он должен быть отыскиваем?	54.	67	Открытие в воздухе	96.	105
Нитробензин	—	—	Свойства	97.	107
Свойства	55.	—	Количественное определение	98.	—
Действие и т. д.	56.	—	Сернистый газ	—	108
Всасывание	57.	68	Общая замечания	99.	—
Открытие	58.	69	Действие	100.	—
Реакции	59.	—	Открытие в крови	101.	109
Отличие от масла горючих минералов	60.	70	Открытие в воздухе	102.	—
Нитробензин в водке	61.	—	Свойства	103.	—
Фениловая кислота и креозот	71.	—	Количественное определение	104.	110
Общая замечания	62.	—	Синильная кислота	—	111
Отделение в смеси	63.	72	Общая замечания	105.	—
Свойства	64.	73	Действие	106.	112
Креозот	65.	74	Свойства	107.	—
Ядовитые цианистые соединения. Синильная кислота	—	—	Открытие в воздухе	108.	—
Общая замечания	66.	—	Солн	109.	113
Синильная кислота	67.	75	<i>Яды или группы ядовитых</i>	—	—
Действие и т. д.	68.	77	Общая замечания	—	—
Открытие в смесях	69.	79	Действие и отделение	110.	—
Реакции синильной кислоты	70.	80	Хлор	—	—
Открытие цианистых металлов и т. д.	71.	83	Общая замечания	111.	—
Открытие их в присутствии кровяной соли	72.	84	Действие	112.	114
Неядовитые двойные цианистые соединения	73.	86	Открытие в смесях	113.	115
Ядовитые цианистые металлы	74.	87	Открытие в воздухе	114.	116
Aqua amygdalarum etc.	75.	88	Свойства	115.	—
Corpus delicti	76.	—	Хлорная вода, хлориды и т. д.	116.	—
Количественное определение синильной кислоты и т. д.	77.	—	Бром	—	117
Цианисты соединения (свойства)	78.	89	Общая замечания	117.	—
Роданисты соединения (действие)	79.	92	Всасывание	118.	118
Открытие их	80.	93	Открытие в смесях	119.	119
Роданистый калий	81.	—	Реакции	120.	—
Роданистый азид	82.	—	Corpus delicti	121.	120
Отделение его	83.	94	Количественное определение	122.	—
Свойства его	84.	—	Бромистые соединения	123.	122
Прибавление:	—	—	Свойства брома и т. д.	124.	—
Соляная кислота и т. д.	85.	—	Иод	—	123
Фтористоводородная кислота и фтористый кремний	—	—	Общая замечания	125.	—
Фтористоводородная кислота	86.	—	Действие	126.	—
Фтористый кремний	87.	93	Представляет ли он нормальную составную часть?	127.	125
Оксид азота	—	—	Открытие в смесях	128.	125
Общая замечания	88.	—	Реакции	129.	127
Углекислота и оксид углерода	—	96	Открытие вместе с бромом и т. д.	130.	128
Общая замечания	89.	—	Corpus delicti	131.	—
Углекислота	90.	—	Количественное определение	132.	—
Открытие ее в крови	91.	98	Иодистые соединения	133.	129
Свойства	92.	99	Иодная пятна	134.	—
Открытие и количественное определение в воздухе	93.	—	Иодистые соедин. (свойства)	135.	130
			Фосфор	—	132
			Общая замечания	136.	—
			Действие	137.	—
			Всасывание	138.	133
			Где должно его отыскивать?	139.	134
			Хроническое отравление фосфором	140.	—
			Необходимость возможно скорее производить изъясдов.	141.	—

	§§	Стр.		§§	Стр.
Противостоит ли фосфоръ			Общая замѣчанія	180.	231
гипению?	142.	133	Отдѣленіе изъ смѣсей	181.	232
Выдѣленіе изъ смѣсей	143.	—	Свойства хинина	182.	233
Corpus delicti	144.	143	Строчковидный хининъ	183.	235
Реакціи	145.	—	Хинидинъ	184.	—
Количественное опредѣленіе	146.	144	Цинхонинъ	185.	236
Въ какой формѣ онъ попалъ			Отдѣленіе алкалоидовъ хины		
въ анализируемый объектъ?	147.	145	отъ стрихнина и бруцина	186.	238
Мышьякъ въ фосфоръ	148.	—	Прочность	187.	—
Фосфористая и фосфорно-			Цинхонидинъ	188.	—
ватистая кислоты	149.	—	Хиноприинъ	189.	239
Свойства фосфора	150.	146	Кофеинъ и теоброминъ		239
II. Алкалоиды и органическіе			Общая замѣчанія	190.	—
яды, которые могутъ быть			Химическій характеръ и		
извлекаемы изъ балыта-			отдѣленіе изъ смѣсей	191.	240
нѣемъ съ растворяющими			Свойства кофеина	192.	241
жидкостями	148.		Свойства теобромина	193.	242
Общая замѣчанія			Свойства теобромина		243
Химическій характеръ	151.	—	Нинеринъ и кубебинъ		
Дѣйствіе	152.	—	Общая замѣчанія	194.	—
Разсѣиваніе	153.	149	Нинеринъ	195.	—
Прочность	154.	150	Кубебинъ	196.	245
Алкалоиды, какъ составная			Берберинъ		—
часть растений	155.	—	Общая замѣчанія	197.	—
Открытіе	156.	151	Отдѣленіе изъ смѣсей	198.	—
Химическія свойства	157.	—	Свойства	199.	246
Отдѣлительные способы	158.	152	Отдѣленіе отъ ранѣ опи-		
Реакціи группы и т. д.	159.	153	санныхъ алкалоидовъ	200.	247
Релакція глюкозидныхъ ве-			Зметинъ		—
ществъ	160.	187	Общая замѣчанія	201.	—
Общій ходъ анализа для			Отдѣленіе изъ смѣсей	202.	—
открытій алкалоидовъ	161.	—	Свойства	203.	248
Corpus delicti	162.	199	Атропинъ и гіосциаминъ		252
Количествен. опредѣленіе	163.	200	Общая замѣчанія	204.	—
Характеристическія свой-			Дѣйствіе атропина	205.	—
ства важнѣйшихъ алка-			Отдѣленіе его изъ смѣсей	206.	254
лоидныхъ веществъ			Прочность его	207.	256
Алкалоиды чемерицы		—	Свойства атропина	208.	—
Стрхнинъ и бруцинъ		—	Отсутствіе отличительныхъ		
Общая замѣчанія	164.	—	признаковъ отъ гіосциа-		
Дѣйствіе	165.	201	мина	209.	259
Отдѣленіе стрхнина изъ			Количественное опредѣле-		
смѣсей	166.	204	ніе атропина	210.	—
Способъ Нисена	167.	—	Отличіе и отдѣленіе отъ ра-		
Способъ Грама-Гофманна	168.	205	нѣе описанныхъ алкало-		
Остальные способы	169.	206	идовъ	211.	261
Реакція стрхнина	170.	—	Атропинъ и гіосциаминъ		
Прочность его	171.	216	въ частяхъ растений	212.	—
Соли стрхнина	172.	—	Гіосциаминъ	213.	262
Свойства бруцина	173.	—	Аконитинъ		263
Стрхнинъ и бруцинъ въ			Общая замѣчанія	214.	—
ствѣ	174.	222	Дѣйствіе	215.	264
Раздѣленіе ихъ	175.	223	Отдѣленіе изъ смѣсей	216.	266
Количествен. опредѣленіе	176.	—	Свойства	217.	—
Кураринъ		224	Отдѣленіе и отличіе отъ ра-		
Общая замѣчанія	177.	—	нѣе описанныхъ алкало-		
Отдѣленіе изъ смѣсей	178.	—	идовъ	218.	269
Свойства	179.	227	Вертринъ		274
Алкалоиды хинной корки:			Общая замѣчанія	219.	—
Хининъ, хинидинъ и ин-			Дѣйствіе	220.	—
донинъ		231	Отдѣленіе изъ смѣсей	221.	275
			Свойства	222.	—

	§§	Стр.		§§	Стр.
Отделение в отличие от ранѣе описанныхъ алка- лоидовъ	223.	277	Спартенинъ	262.	336
Физостигминъ	—	284	Триметиламинъ	263.	—
Общая замѣчанія	224.	—	Летучій амидъ изъ спорынья	264.	337
Свойства и отделение	225.	286	Летучій амидъ бѣлены	265.	—
Распознаваніе	226.	—	Саррацининъ	266.	—
Отделение и отличие отъ другихъ алкалоидовъ	227.	288	Меркуріинъ	267.	—
Алкалоиды опія: морфинъ, наркотинъ, кодеинъ, папаве- ринъ, тебанинъ, нарцисинъ	—	289	Алкалоидъ capsici annui	268.	—
Общая замѣчанія	228.	—	Апилинъ	269.	338
Дѣйствіе	229.	290	Дѣйствіе и т. д.	270.	339
Прочность	230.	291	Отделение	271.	340
Отделение изъ смѣсей	231.	—	Свойства	272.	341
Отделение морфина	232.	292	Въ какой формѣ употреб- ляется?	273.	342
Отделение прочихъ алка- лоидовъ опія	233.	294	Corpus delicti	274.	345
Наркотинъ, кодеинъ, те- банинъ, папаверинъ	234.	295	Кольхицинъ	—	—
Свойства морфина	235.	—	Общая замѣчанія	275.	—
Отделение его отъ другихъ алкалоидовъ	236.	300	Химическій характеръ	276.	346
Свойства наркотина	237.	301	Отделение изъ смѣсей	277.	—
Отделение его отъ дру- гихъ алкалоидовъ	238.	303	Свойства	278.	347
Свойства кодеина	239.	—	Отделение отъ другихъ алкалоидовъ	279.	349
Отделение его отъ дру- гихъ алкалоидовъ	240.	306	Соланинъ	—	—
Свойства тебанина	241.	—	Общая замѣчанія	280.	—
Свойства папаверина	242.	311	Химическій характеръ	281.	350
Отделение его отъ дру- гихъ алкалоидовъ	243.	312	Отделение изъ смѣсей	282.	352
Нарцисинъ	244.	314	Свойства	283.	354
Отделение его отъ дру- гихъ алкалоидовъ	245.	316	Соланидинъ	284.	353
Рѣдвинъ	246.	317	Прибавленіе	—	—
Отравленіе опіемъ	247.	318	Объ анилиновыхъ краскахъ	285.	—
Отравленіе маковыми го- ловками	248.	319	Дѣйствіе	286.	355
Количественное определе- ніе алкалоидовъ опія	249.	320	Свойства	287.	356
Дельфининъ	—	322	Отделение	288.	357
Общая замѣчанія	250.	—	Отношеніе къ реактивамъ	289.	361
Никотинъ, коніинъ и другіе летучіе алкалоиды	—	—	Характеристическія свой- ства важнѣйшихъ беза- зотистыхъ ядовъ этой группы	—	362
Общая замѣчанія	251.	—	Дигиталинъ, дигиталексинъ и другіе сердечные яды	—	—
Дѣйствіе	252.	324	Общая замѣчанія	290.	—
Отделение изъ смѣсей	253.	—	Химическій характеръ	291.	—
Распознаваніе	254.	326	Дѣйствіе	292.	363
Свойства никотина	255.	—	Различныя сорта дигита- лина изъ торговли	293.	—
Прочность его	256.	328	Отделение изъ смѣсей	294.	364
Свойства коніина	257.	—	Свойства и реакціи	295.	365
Конидринъ, метилконидинъ, этилконидинъ и т. д.	258.	333	Физиологическія реакціи	296.	366
Плоды омѣга и т. д.	259.	—	Конвалламаринъ	297.	—
Отделение никотина и ко- ніина отъ другихъ алка- лоидовъ	260.	334	Геллеборинъ	298.	368
Лобелинъ	261.	—	Самонинъ	299.	—
			Сенегинъ	300.	372
			Смилацинъ	301.	—
			Граціолинъ	302.	373
			Пикротоксинъ	—	374
			Нахожденіе	303.	—
			Дѣйствіе	304.	—
			Открытіе	305.	—
			Отличіе отъ другихъ ве- ществъ	306.	377
			Свойства	307.	—
			Открытіе въ трунѣ	308.	378

	§§	Стр.		§§	Стр.
Сантонинъ		378	Осаждение сѣроводородомъ		
Нахождение и т. д.	309.	—	изъ уксусно-кислаго ра-		
Свойства	340.	379	створа	342.	427
Отдѣленіе	341.	—	Осаждение сѣрными ам-		
Каптаридинъ		380	моніемъ	343.	428
Нахождение	342.	—	Прибавленіе: осаждение ба-		
Дѣйствіе	343.	381	рита		
Химическій характеръ	344.	382	Характеристическія свойства		
Нечувствительность къ пе-			отдѣльныхъ, принадлежащихъ		
мунифицирующимъ животнымъ	345.	383	къ этой группѣ, ядовитыхъ		
Отдѣленіе	346.	384	металловъ и ихъ соединений		429
Свойства	347.	389	Мышьякъ		—
Corpus delicti	348.	390	Общія замѣчанія	344.	—
Количественное опредѣленіе	349.	—	Всасываніе	345.	430
Спиртная настойка шпан-			Припадки отравленія мышья-		
скихъ мушекъ	320.	—	комъ	346.	431
Порошокъ шпанскихъ му-			Мумифицированіе труповъ		
шекъ	321.	391	при отравленіи мышьякомъ	347.	433
Какъ попалъ каптаридинъ			Работа при отравленіи мышья-		
въ объектъ?	322.	—	комъ	348.	—
Смѣшеніе	323.	—	Какія части тѣла должно		
Летучее вещество шпан-			изсѣдывать на мышьякъ?	349.	434
скихъ мушекъ	324.	392	Какія возможны ошибки	350.	—
Проносныя и смолотыя ве-			Случаи, нахождение мышья-		
щества	393.	—	ка въ вырытыхъ трупахъ	351.	436
Общія замѣчанія	325.	—	Были-ли найдены мышья-		
Сабуръ, мирра, смола			ка причиной смерти?	352.	437
яланши, agaricum laticis,			Пробы въ помещеніяхъ,		
коловинта и т. д.	326.	—	окрашенныхъ красками,		
Отдѣленіе изъ трупа	327.	396	содержащими мышьякъ	353.	—
Яланши, конвольвулинъ			Отдѣленіе мышьяка изъ		
и т. д.	328.	—	смѣсей съ органическими		
Прибавленіе I.			веществами	354.	439
Горькія вещества, подыжи-			Осаждение сѣроводородомъ	355.	440
ваемые къ пиву	397.	—	Предварительное возбу-		
Общія замѣчанія	329.	—	жденіе мышьяковой кие-		
Открытіе	330.	398	лоты	356.	—
Результаты употребле-			Обработка сѣрнест. осадка	357.	441
ншихъ способовъ	334.	400	Способъ открытія мышьяка	358.	444
Схема хода изслѣдованія	332.	—	Распознаваніе мышьякова-		
Прибавленіе II.			го зеркала	359.	462
Рожки	403.	—	Препараты мышьяка (свой-		
Общія замѣчанія	333.	—	ства).	360.	466
Открытіе въ алѣбъ по вы-			Количественное опредѣле-		
дѣленію триметилamina	334.	—	ніе мышьяка	361.	—
Открытіе по способу Якоби	335.	—	Сюрма		475
Примѣсь въ мукѣ сѣмянъ			Общія понятія	362.	—
rhinanthus etc.	336.	406	Важнѣйшіе препараты	363.	476
III. Яды изъ класса тяжелыхъ			Дѣйствіе ихъ	364.	—
металловъ		408	Всасываніе	365.	477
Общія замѣчанія		—	Какъ попала сюрма въ		
Дѣйствіе	337.	—	объектъ?	366.	478
Отдѣленіе	338.	409	Сюрма въ вырытыхъ тру-		
Разрушеніе органическихъ			пахъ	367.	—
примѣсей	440.	—	Обработка органическихъ		
Способы	339.	—	примѣсей	368.	—
Выдѣленіе изъ раствора		423	Осаждение сѣроводородомъ	369.	—
Общія замѣчанія	340.	—	Испытаніе въ Мариневомъ		
Осаждение сѣроводородомъ			аппаратъ	370.	480
изъ соляно-кислаго рас-			Важнѣйшія реакціи сюрмы	371.	481
твора	341.	424	Corpus delicti	372.	484

	§§	Стр.
Препараты сурьмы (свойства)	373.	484
Количественное определение сурьмы	374.	488
Олово	489	
Общая понятия	375.	—
Действие	376.	—
Выделение из органических смесей	377.	490
Реакция	378.	492
Препараты олова (свойства)	379.	494
Количественное определение	380.	496
Золото	—	
Общая понятия	381.	—
Действие	382.	497
Разрушение органических примесей	383.	498
Осаждение створодородом	384.	—
Количествен. определение	385.	499
Исследование жидкостей, употребляемых для гальванического золочения	386.	500
Соединения платины	387.	—
Ртуть	501	
Общая понятия	388.	—
Важнейшие препараты	389.	—
Действие их	390.	—
В каких частях трупа должно отыскивать ртуть?	391.	507
Ртуть в вырытых трунах	392.	—
Разрушение органических веществ	393.	—
Осаждение створодородом	394.	508
Реакция ртути	395.	509
Электролитическое отделение ртути	396.	512
В какой форме ртуть попала в объект?	397.	—
Препараты ртути (свойства)	398.	513
Количественное определение ртути	399.	512
Отделение от мышьяка сурьмы, олова и золота	400.	518
Серебро	—	
Общая понятия	401.	—
Действие	402.	519
Изменения, находясь при вскрытии отравленных	403.	—
Пятна от лангса	404.	520
Окрашивание волос серебром	405.	—
Разрушение органических примесей	406.	521
Осаждение створодородом	407.	523
Реакция серебра	408.	—
Как попало серебро в объект?	409.	525
Препараты серебра	410.	—
Количествен. определение	411.	526

	§§	Стр.
Свинец	—	526
Общая понятия	412.	—
Нахождение	413.	531
Действие	414.	—
Всасывание	415.	532
Явления при вскрытии отравленных	416.	—
Разрушение органических примесей	417.	533
Осаждение створодородом	418.	534
Реакция свинца	419.	535
Corpus delicti	420.	536
Способ Гуссерова	421.	—
Определение свинца в воде, протекающей по свинцовым трубам	422.	537
Свинцовая глазурь	423.	538
Свинец в виле	424.	—
В какой форме попал свинец в объект?	425.	—
Свинец в вырытых трунах	426.	539
Свинцовые препараты (свойства)	427.	540
Количественное определение	428.	542
Медь	—	543
Общая замечания	429.	—
Нахождение	430.	—
Всасывание	431.	547
Признаки отравления	432.	548
Разрушение органических примесей	433.	549
Осаждение створодородом	434.	—
Реакция меди	435.	—
Открытие в золе	436.	551
Открытие в хлебе и пищевых веществах	437.	552
Открытие в воде	438.	553
Примесь меди в реактивах	439.	—
Медь, как нормальная составная часть животного тела	440.	—
Медь в вырытых трунах	441.	—
Corpus delicti	442.	—
Медные препараты (свойства)	443.	—
Отделение от других металлов	444.	557
Количественное определение	445.	—
Висмут	—	559
Общая замечания	446.	—
Действие	447.	560
Разрушение органических примесей	448.	561
Осаждение створодородом	449.	—
Реакция висмута	450.	562
Отделение от других металлов	451.	563
Corpus delicti	452.	—
Количественное определение	453.	564

	§§	Стр.		§§	Стр.
Кадмій.		564	Количественное опреде-		
Общая замѣчанія	454.	—	ление	493.	594
Разрушение органических			Хромъ		593
примѣсей	455.	—	Общая замѣчанія	494.	—
Осаждение строводородомъ	456.	565	Дѣйствие	495.	—
Реакція кадмія	457.	—	Разрушение органических		
Coprus delicti	458.	566	примѣсей	496.	596
Отдѣленіе отъ другихъ ме-			Осаждение строводородомъ	497.	—
талловъ	459.	—	Реакція хрома	498.	597
Количественное опредѣленіе	460.	567	Препараты хрома (свойства)	499.	598
Цинкъ		—	Количественное опреде-		
Общая замѣчанія	461.	—	ление	500.	599
Дѣйствіе	462.	568	Соединенія урана	501.	—
Химическій характеръ	463.	569	Прибавленіе I:		
Разрушение органических			Алюминій		600
примѣсей	464.	570	Общая замѣчанія	502.	—
Осаждение строводородомъ	465.	—	Дѣйствіе	503.	—
Реакція цинка	466.	571	Разрушение органических		
Каучукъ съ окисью цинка	467.	573	примѣсей	504.	601
Coprus delicti	468.	—	Осаждение глинозѣма	505.	—
Нахождение цинка въ ра-			Опредѣленіе посредствомъ		
стеніяхъ	469.	—	сжиганія	506.	—
Цинковые препараты (свой-			Открытіе квасцовъ въ хлѣбѣ	507.	602
ства)	470.	574	Глинозѣмъ не есть нор-		
Количественное опредѣленіе	471.	575	мальная составная часть		
Никкель и кобальтъ		576	тѣла	508.	604
Общая замѣчанія	472.	—	Количественное опреде-		
Дѣйствія	473.	577	ление	509.	—
Разрушение органических			Препараты алюминія		
примѣсей	474.	—	(свойства)	510.	606
Осаждение строводородомъ	475.	—	Coprus delicti	511.	607
Реакція никкеля и кобальта	476.	578	Прибавленіе II.		
Отличіе отъ мѣди и т. д.	477.	581	Таллій		—
Количествен. опредѣленіе	478.	582	Дѣйствіе	512.	—
Желѣзо		—	Открытіе	513.	608
Общая замѣчанія	479.	—	IV. Яды, обыкновенно откры-		
Принадлежности отравленій			аемые въ водной вытяж-		
препаратами желѣза	480.	583	къ объекта изслѣдованія.		—
Было ли въ данномъ слу-			Общая замѣчанія	514.	—
чѣѣ отравленіе желѣзомъ			A. Яды изъ класса щелоч-		
или же оно попало въ			ныхъ земель и щело-		609
объектъ случайно?	481.	584	чей		—
Отличіе желѣза отъ мѣди,			Дѣйствіе	515.	—
никкеля, кобальта и т. д.	482.	585	Открытіе	516.	—
Разрушение органических			Барій		—
примѣсей	483.	—	Общая замѣчанія	517.	—
Осаждение строводородомъ	484.	—	Дѣйствіе	518.	—
Реакція желѣза	485.	585	Разрушение органических		
Препараты желѣза (свой-			примѣсей	519.	611
ства)	486.	588	Реакція	520.	612
Количествен. опредѣленіе	487.	590	Coprus delicti	521.	614
Марганецъ		591	Отличіе отъ стронція	522.	—
Общая замѣчанія	488.	—	Отличіе отъ кальція	523.	614
Марганецъ, какъ нормаль-			Препараты барія	524.	615
ная составная часть жи-			Количественное опредѣленіе	525.	—
вотнаго тѣла	489.	—	Ядовитыя соединенія щелочей		
Разрушение органических			и кальція		616
примѣсей	490.	592	Общая замѣчанія	526.	—
Реакція марганца	491.	593	Принадлежности отравленія се-		
Препараты марганца (свой-			литрой и хлорноватокис-		
ства)	492.	—	лымъ кали	527.	617

	§§	Стр.		§§	Стр.
Свойства этих солей	528.	618	Реакция ея	568.	642
Припадки отравления щело- ками и их углекислыми солями	529.	649	Количество, определение ея	569.	643
Открытие их	530.	—	Количество, определение свободной солян. кислоты	570.	—
Реакция калия	531.	620	Фосфорная кислота	—	—
Количество, определение	532.	621	Общий замечания	571.	—
<i>Corpus delicti</i>	533.	—	Открытие и количественное определение	572.	—
Рубидий и цезий	534.	—	Реакция	573.	644
Реакция натрия	535.	—	Различные видоизменения фосфорной кислоты	574.	645
Открытие и количественное определение его	536.	622	Уксусная кислота	—	—
Литий	537.	623	Действие	575.	—
Определение свободной щело- чки в смеси	538.	—	Выделение из смесей	576.	646
Тяжелая известь	539.	624	Реакция	577.	—
Количественное определе- ние извести	540.	—	Определение свободной ки- слоты	578.	647
Открытие свободной извести	541.	625	Винокаменная и лимонная кислоты	—	—
Ошибки при отравлениях кали, натром и т. д.	542.	—	Действие винокаменной кислоты	579.	—
Свойства гидратов щело- чек и тяжелой извести	543.	626	Выделение ея из смесей	580.	648
Открытие углек. щелочей	544.	627	Реакция	581.	—
Свойства их	545.	—	Винный камень	582.	649
Кислые углекислые соли щелочей	546.	628	Общий замечания о лимон- ной кислоте	583.	650
Основные кремнекислые со- ли их	547.	—	Выделение ея из смесей	584.	—
Странные соединения щело- чек и щелочных земель	548.	—	Свойства	585.	651
В. Кислоты	629		Изопропановая свободной ли- монной кислоты	586.	—
Общий замечания о действиях и открытиях	549.	—	Щавелевая кислота	—	652
Минеральные кислоты	550.	630	Общий замечания	587.	—
Серная, азотная и соля- ная кислоты	—		Всасывание	588.	—
Действие и т. д.	551.	—	Выделение из смесей	589.	653
Всасывание и т. д.	552.	631	Реакция	590.	—
Открытие связанных кисл.	553.	623	<i>Corpus delicti</i>	591.	654
Открытие только свободных кислот	554.	—	Количество, определение	592.	—
Свойства серной кислоты	555.	634	Масляная кислота	—	655
Индиго-серная кислота	556.	635	Общий замечания	593.	—
Количественное определе- ние серной кислоты	557.	636	Выделение из смесей	594.	—
Козячество, определение свободной серной кислоты	558.	—	Реакция	595.	—
<i>Corpus delicti</i>	559.	637	Тринитрофеноловая кислота	—	656
Свойства азотной кислоты	560.	—	Общий замечания	596.	—
Открытие ея	561.	—	Выделение из смесей	597.	657
Реакция ея	562.	—	Реакция	598.	658
Количество, определение ея	563.	640	Отличие от хризотановой кислоты	599.	659
Количество, определение свободной азотной кислоты	564.	—	Отличие от стифниновой и хризотановой кислоты	600.	—
<i>Corpus delicti</i>	565.	—	Дубильные кислоты	—	661
Пятна от азотной кислоты	566.	—	Общий замечания	601.	—
Открытие соляной кислоты	567.	641	Действие	602.	—
			Выделение	603.	662
			Галлусовая и пирогаллусо- вая кислоты	604.	—
			Реакция дубильн. кислоты	605.	663
			Реакция галлусовой кисл.	606.	664
			Реакция пирогаллусов. кисл.	607.	—

ВВЕДЕНИЕ.

1. Общія правила судебно-химических изслѣдованій для отарытія ядовъ.

§ 1. Судебно-химическія изслѣдованія для опредѣленія ядовъ обыкновенно предписываются судебною или медицинскою властями; они имѣютъ цѣлью нахожденіемъ ядовъ способствовать доказательству предполагаемаго или дѣйствительно совершеннаго отравленія, которое не невѣроятно и по другимъ какимъ-либо основаніямъ. Такъ какъ ни врачи, ни юристы болѣею частію не обладаютъ вполне тѣми свѣденіями и тѣмъ навыкомъ, какіе необходимы для подобныхъ изслѣдованій, то послѣднія производятся или спеціально назначенными для того судебными химиками, или другими экспертами (химиками, аптекарями).

Ходъ дѣла при подобномъ изслѣдованіи не совершенно одинаковъ въ различныхъ государствахъ. Обыкновенно различныя объекты доставляются эксперту или непосредственно судебной властью, или при посредствѣ медицинского начальства, съ предписаніемъ изслѣдовать ихъ на присутствіе ядовъ и донести о результатахъ изслѣдованія.

§ 2. Объектами подобныхъ судебно-химическихъ изслѣдованій въ большинствѣ случаевъ служатъ: пищевыя вещества и напитки, изверженія рвотою, плотныя и жидкія испраженія, желудокъ, кишки и ихъ содержимое, равно какъ и другіе отдѣльные органы, какъ то: печень, селезенка, кровь и, наконецъ, лѣкарственныя вещества, химическіе припасы, газовыя смѣси и т. д.

§ 3. Все предметы, назначенные для изслѣдованія, должны быть доставляемы эксперту отдѣльно, заключенными въ надле-

жащихъ стеклянныхъ или фарфоровыхъ сосудахъ ¹⁾, за подлежащей печатью и подписью. Передача ихъ экспертамъ-химикамъ должна совершаться возможно скоро, и притомъ должно заботиться, чтобы до изслѣдованія они сохранялись въ прохладномъ мѣстѣ. Кипки и желудокъ для сохраненія ихъ содержимаго должны быть перевязаны.

Привычка некоторыхъ судебныхъ врачей сохранять подлежащія изслѣдованію части гѣла заливаніемъ ихъ спиртомъ въ большинствѣ случаевъ неумѣстна, такъ какъ съ одной стороны должно имѣть въ виду возможность отравленія самимъ алкоголемъ, а съ другой, опредѣленіе некоторыхъ ядовъ (фосфоръ) затрудняется присутствіемъ спирта. Во всякомъ случаѣ ничто подобное должно бы предприниматься только тогда, когда при вскрытіи присутствуетъ экспертъ-химикъ ²⁾ и тотчасъ же производимыми, предварительными пробами убѣждается, что вещества, въ присутствіи которыхъ спиртъ могъ бы вредить точности анализа, въ данномъ случаѣ не находится. Хлорная известь, хлорная вода, желѣзный купоросъ, карболовая кислота и другія подобныя, сильнодѣйствующія вещества, которыми иногда пользуются для уничтоженія зловонныхъ продуктовъ гніенія, *никогда* не должны быть прибавляемы къ объектамъ, назначеннымъ для судебно-химическаго изслѣдованія.

Если подлежащее изслѣдованію вещество извергнуто рвотою, или есть испражненіе, то должно быть точно указано, какимъ образомъ оно собрано, чтобы по нахожденіи яда можно было рѣшить, дѣйствительно ли оно принадлежало этимъ изверженіямъ, или попало въ нихъ случайно впоследствии.

§ 4. Изслѣдованіе производится въ некоторыхъ странахъ однимъ экспертомъ, въ другихъ--въ присутствіи свидѣтелей ³⁾ (пред-

¹⁾ Глиняные сосуды можно употреблять только тогда, когда мы убѣждены, что покрывающая ихъ глазурь не содержитъ никакихъ вредныхъ веществъ (свинца и т. д.).

²⁾ Что, конечно, нерѣдко было бы весьма полезно.

³⁾ См. Законовъ, т. XIII, 8, ст. 1839-1851. Многие называли подобное присутствіе лишнимъ или даже мѣшающимъ дѣлу. Я не могу раздѣлять подобнаго взгляда. Положимъ, что присутствіе посторонняго лица иногда можетъ мѣшать химику, и что расходы, возростающіе для некоторыхъ государствъ, вѣдѣніе такого узаконенія, довольно значительны, но съ другой стороны оно имѣетъ и свои выгоды и соответствуетъ въ тоже время духу законода-

ставителей медицинского начальства). Производство изслѣдованія должно начинаться немедленно. Экспертъ отвѣчаетъ за то, чтобы во все время, пока изслѣдуемый объектъ находится въ его рукахъ, въ него не попало никакое постороннее вещество. Онъ долженъ держать его подъ надежнымъ запоромъ, долженъ запретить доступъ въ свое рабочее помѣщеніе всѣмъ лицамъ, неимѣющимъ на то права, и не долженъ во все время изслѣдованія производить въ этомъ помѣщеніи работъ съ другими ядовитыми веществами. Наконецъ, онъ долженъ остерегаться, чтобы при посредствѣ своей одежды не перенести какого-либо посторонняго предмета въ изслѣдуемый объектъ. Обо всей своей работѣ экспертъ долженъ вести точный протоколъ и, вмѣстѣ съ полученнымъ результатомъ, представить его той власти, отъ которой получено предписаніе ¹⁾. Протоколъ долженъ доставить власти увѣренность, что объекты попали въ руки эксперта неповрежденными. Далѣе, онъ долженъ содержать полный обзоръ всего хода изслѣдованія, онъ долженъ быть такъ составленъ, чтобы свѣдущій читатель необходимо былъ приведенъ къ такимъ же заключеніямъ, къ какимъ пришелъ и экспертъ. При этомъ нахожденіе въ объектѣ одного или нѣсколькихъ ядовъ должно быть доказано столь же ясно, какъ и отсутствіе какихъ-либо другихъ ядовъ. Если, наконецъ, не было найдено никакого яда, то и читатель долженъ придти къ убѣжденію, что въ данномъ случаѣ не могло быть доказано присутствія какого-либо яда.

§ 5. Такъ какъ необходимо найденные результаты сдѣлать возможно болѣе вѣрными для высшей судебной или иной власти, то желательно (а въ Россіи и нѣкоторыхъ другихъ странахъ даже опредѣлено закономъ), чтобы экспертъ вмѣстѣ съ протоколомъ представлялъ и пробы найденнаго яда (такъ называе-

тельства большинства государствъ, по которому требуется, чтобы какое-либо второе лицо видѣло тѣ явленія, на которыхъ основывается мнѣніе эксперта, химика. Присутствіе врача необходимо, наконецъ, еще и потому, что для открытія нѣкоторыхъ ядовъ (дигиталинь, кураринъ, кантаридинъ, атропинъ) никакихъ химическихъ способовъ недостаточно, но необходимы такого рода физиологическіе отвѣты, которые, строго говоря, лежатъ внѣ компетенціи химика.

¹⁾ Относительно формы протокола, требуемой въ Россіи, см. Инструкцію объ употребленіи темпеловой бумаги Министерства Внутр. Дѣлъ. 5 февраля 1862 г., арт. 3.

мое corpus delicti). Форма послѣднихъ должна быть избрана такая, чтобы, по возможности, и неспециальные люди могли признать ихъ за то, за что ихъ выдаютъ.

§ 6. Въ Россіи, а также и въ другихъ государствахъ законъ предписываетъ провѣрку результатовъ, сообщенныхъ экспертами. Бѣльшею частію она ограничивается разсмотрѣніемъ въ высшемъ медицинскомъ учрежденіи (у насъ въ медицинскомъ департаментѣ М. В. Д.) протокола изслѣдованія и испытаніемъ доставленнаго corporis delicti ¹⁾; но можетъ обратиться и въ совершенно новое изслѣдованіе подлежащаго объекта. Чтобы это было возможнымъ, въ нѣкоторыхъ странахъ узаконено, чтобы при первомъ изслѣдованіи употреблялась только часть (половина) изслѣдуемаго предмета, другая же часть тщательно сохранялась до утвержденія перваго анализа. Прежде всего до раздѣленія на части, должно опредѣлить обіій вѣсъ изслѣдуемаго предмета и отнѣсать его въ протоколъ. Раздѣленіе производится тогда, когда объектъ изслѣдованія получить видъ по возможности равномерной смѣси. Если подлежащій объектъ содержитъ плотныя составныя части, то послѣдній должно прежде всего изрѣзать на мелкіе кусочки, затѣмъ смѣшать между собою и съ жидкими веществами, если они находятся, и тогда уже раздѣлить смѣсь. Въ томъ случаѣ, когда при изслѣдованіи найдены будутъ легко разлагающіеся вещества, напр. бѣльшая часть органическихъ ядовъ, то экспертъ долженъ позаботиться о томъ, чтобы половину объекта, сохраняемую для переизслѣдованія, по возможности предохранить отъ разложенія. Это можетъ быть достигнуто, смотря по природѣ яда, или прибавленіемъ какого-нибудь безвреднаго противугниlostнаго средства (спирта), или совершеннымъ высушиваніемъ. При нахожденіи летучихъ ядовъ (снѣльной кислоты, фосфора, алкоголя и т. д.) вещество, назначаемое для переизслѣдованія, должно быть подвергнуто перегонкѣ; дестиллатъ долженъ быть запаянъ въ стеклянной трубкѣ, и послѣдняя, равно какъ и высушенный остатокъ отъ перегонки, должны быть сохраняемы отдѣльно.

§ 7. При отравленіяхъ съ смертельнымъ исходомъ стараются

¹⁾ О соблюдаемомъ при этомъ порядкѣ см. также циркуляръ медицинскаго департамента отъ августа 1860 г.: О правилахъ, относящихся къ пересылкѣ осадковъ, получаемыхъ при химическомъ изслѣдованіи и пр.

найти ядъ въ тѣлѣ или его выдѣленіяхъ; съ этою цѣлью въ большинствѣ случаевъ употребляютъ слѣдующія, по крайней мѣрѣ, части тѣла:

- а. Желудокъ и его содержимое.
- б. Кишки и ихъ содержимое.
- в. Печень съ желчью, селезенку, поджелудочную желѣзу.
- г. Кровь. Если мочевого пузыря былъ наполненъ, то его содержимое должно быть также доставлено отдѣльно.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ было бы желательнѣе изслѣдовать также и другія части тѣла: почки, мозгъ и т. д. Часто сюда присоединяютъ еще остатки пищи, рвоту, калъ и т. под.

§ 8. Нѣрѣдко случается изслѣдовать трупы, которые уже долгое время были погребены или сильно измѣнены гніеніемъ. При описаніи отдѣльныхъ ядовъ будетъ указано, какъ долго каждый изъ нихъ можетъ сохраняться въ трупѣ въ опредѣленной формѣ; здѣсь же достаточно привести то общее положеніе, что при сильной степени гнилости, именно, когда въ отдѣльныхъ частяхъ кишечнаго канала произошло уже размягченіе ткани, бѣльшую частію стоитъ производить изслѣдованіе только на неорганическіе яды и на нѣкоторые лишь весьма стойкіе органическіе, какъ камфаринъ, стрихнинъ и т. д. *Но никогда въ подобныхъ случаяхъ не должно упускать изъ виду одновременнаго изслѣдованія пробы земли, въ которой былъ зарытъ гробъ. Я считаю безусловно необходимымъ подвергать отдѣльному изслѣдованію пробы земли, взятыя подъ гробомъ, и изъ слоя, покрывающаго послѣдній.*

§ 9. Когда подвергаются изслѣдованію на присутствіе ядовъ нѣсколько различныхъ предметовъ (напр. пища, рвота, части тѣла, калъ, моча и т. д.), то соблюдается почти общезвѣстное правило — изслѣдовать каждый предметъ отдѣльно. Должно опредѣлить не только то, что былъ даъ ядъ отравленному, но также и то, что онъ дѣйствительно попалъ въ тѣло и всосался. Важно также рѣшить вопросъ, въ какой смѣси ядъ введенъ былъ въ тѣло. Понятно, что, напр., при изслѣдованіи испражнений¹⁾ и т. д.

¹⁾ По этому поводу я не могу не указать на то, какой драгоценный матеріалъ для химическихъ изслѣдованій доставляетъ именно моча. Уже Швейдеръ показалъ, какъ быстро мышьяковистая кислота переходитъ въ мочу. Извѣстно также уже нѣсколько лѣтъ, что цѣлый рядъ алкалоидовъ и камфари-

должно обращать вниманіе только на такіе яды, которые сами по себѣ или въ видѣ ближайшихъ, характеристическихъ, продуктовъ распада выводится изъ тѣла вмѣстѣ съ этими испражненіями. Часто, при отравленіи фосфоромъ, синильной кислотой или стрихниномъ, яда не удается найти въ мочѣ или калѣ, тогда какъ получаютъ положительные результаты, отыскивая въ первомъ изъ названныхъ выдѣленій нѣкоторые металлическіе яды, кантаридинъ, нѣкоторые алкалоиды, напр. атропинъ. Точно также при изслѣдованіи отдѣльныхъ частей тѣла (желудка, кишечника, печени, крови и т. д.) должно искать только такихъ ядовъ, которые могутъ въ нихъ находиться. (Дальнѣйшія подробности объ этомъ будутъ изложены ниже при описаніи отдѣльныхъ ядовъ). Только тогда позволительно изслѣдовать отдѣльно доставленные объекты всѣ вмѣстѣ, когда можно ожидать лишь такого минимальнаго количества яда, что достовѣрное его опредѣленіе возможно только при употребленіи всего матеріала, которымъ мы располагаемъ, заразъ, при одномъ опытѣ. Въ подобномъ случаѣ можно даже употребить и вторую порцію, назначенную для переизслѣдованія, всю или отчасти; должно только достаточно удовлетворительно мотивировать въ протоколѣ необходимость этой мѣры.

§ 10. Заслуживаетъ подражанія законъ, существующій въ нѣкоторыхъ странахъ и требующій, *чтобы химику сообщались для просмотра все акты, относящіеся къ данному случаю*. Весьма часто дѣйствіе яда такъ характерно, что по замѣченнымъ припадкамъ можно уже съ нѣкоторою вѣроятностью заключить и о природѣ употребленнаго яда. Если химическое изслѣдованіе назначается въслѣдствіе какихъ-либо ходящихъ въ народѣ слуховъ или обвиняющихъ свидѣтельскихъ показаній, то перѣдко ими же указывается и тотъ ядъ, помощью котораго произведено покушеніе на отравленіе или самое отравленіе.

Должно, однако, помнить, что слухи и показанія псевдующихъ людей часто могутъ быть ошибочны въ отношеніи названія яда, что врачъ также можетъ ошибаться и что для результата химическаго изслѣдованія было бы вредно предупреждать мнѣніе эк-

дипъ выдѣляются лично неизмѣнимыми. Даже хлористое золото, — какъ известно, вещество, легко разлагающееся, — можетъ часто при отравленіи весьма быстро быть найденнымъ въ мочѣ.

сперта. Но, конечно, вполне дѣльный экспертъ всегда будетъ имѣть въ виду возможность ошибочности полученныхъ имъ предварительныхъ свѣдѣній. Наконецъ, необходимо, чтобы эксперту представлены были тѣ тѣкачества, которые получалъ передъ смертью субъектъ, считаемый отравленнымъ.

§ 11. *Вопросы*, предлагаемые эксперту при судебно-химическомъ анализѣ, должны быть формулированы, по возможности, точно, и притомъ съ самаго начала не должно забывать, чего вообще можно достигнуть химическимъ путемъ при современномъ состояніи науки.

Относительно значительнаго числа ядовъ мы можемъ утверждать, что нашими химическими способами мы въ состояніи открывать ихъ, даже и въ весьма небольшихъ количествахъ и въ сложныхъ смѣсяхъ. Только на вопросы, касающіеся этихъ ядовъ, экспертъ можетъ дать надлежащіе отвѣты. Въ такомъ случаѣ положительный результатъ изслѣдованія долженъ считаться неопровержимымъ, отрицательный же не исключаетъ возможности присутствія слѣдовъ предполагаемаго яда, такъ какъ чувствительность химическихъ реакцій не безгранична. Далѣе, такъ какъ относительно нѣкоторыхъ ядовъ мы вообще еще не знаемъ химическихъ способовъ ихъ открытія, а нѣкоторые изъ нихъ даже неизучены еще хорошо въ химическомъ отношеніи, то становится яснымъ, что *ни при какомъ судебно-химическомъ изслѣдованіи мы не можемъ утверждать, что данный объектъ свободенъ отъ ядовъ или вообще вредныхъ веществъ*. Конечнымъ выводомъ судебно-химическаго изслѣдованія показывается или, что тотъ или другой ядъ *находится*, или, что никакого яда *не могло быть открыто*.

Относительно многихъ ядовъ химикъ можетъ опредѣлить количество, въ какомъ они находятся въ объектѣ изслѣдованія. Онъ можетъ *способствовать* разрѣшенію вопроса о томъ, дѣйствительно ли найденный ядъ причинилъ смерть или могъ бы причинить ее для даннаго субъекта. Окончательное же рѣшеніе этого вопроса онъ долженъ безусловно предоставить врачу.

Такъ какъ химикъ можетъ доказать присутствіе какихъ-либо ядовъ не только въ содержимомъ желудочно-кишечнаго канала, но и въ такъ называемыхъ вторичныхъ путяхъ (кровь, печень), и такъ какъ изслѣдованіе его можетъ открыть различныя яды въ

одномъ и томъ же объектѣ, то онъ можетъ дать основаніе для рѣшенія весьма важнаго вопроса о томъ, была ли дѣйствительно смерть даннаго субъекта обусловлена предполагаемымъ ядомъ, или нѣтъ. И здѣсь, конечно, окончательное рѣшеніе принадлежитъ врачу. Возможностью доказать происшедшее всасываніе яда онъ можетъ также способствовать разрѣшенію вопроса о томъ, какъ долго ядъ находился въ тѣлѣ до наступленія смерти. Далѣе, изъ замѣченнаго химикомъ распредѣленія яда по отдѣльнымъ органамъ онъ можетъ позволить себѣ вывести заключенія о способѣ, какимъ ядъ поступилъ въ тѣло. Иногда ему удается доказать, что смертельно подѣйствовавшее вещество было введено посредствомъ подкожнаго впрыскиванія, или было впрыснуто въ вену, или поступило въ видѣ клистира.

На вопросъ о томъ, не попалъ ли найденный ядъ случайно въ предметъ изслѣдованія, химикъ можетъ отвѣтять только въ нѣкоторыхъ случаяхъ, о чемъ будетъ рѣчь впоследствии (вырытые трупы и т. д.). На вопросъ, не былъ ли ядъ примѣшанъ къ изслѣдуемому объекту умышленно, онъ можетъ отвѣтить весьма рѣдко, и именно когда примѣсь произведена такъ грубо, что ядъ даже не попалъ въ надлежащее мѣсто.

§ 12. Относительно того *значенія* въ юридическомъ смыслѣ, какое можетъ имѣть результатъ химическаго анализа, едва ли можно установить какія-либо общія положенія. Въ этомъ отношеніи отвѣтъ эксперта не можетъ быть одинаковъ для различныхъ ядовъ. Подробности относительно этого важнаго предмета я оставляю до спеціальной; части здѣсь же могутъ быть приведены только слѣдующія общія положенія:

1) Химическое изслѣдованіе на присутствіе яда всегда необходимо, когда болѣзнь или смерть наступаютъ при подозрительныхъ обстоятельствахъ и не могутъ быть объяснены какой либо другой причиной, выведенной изъ наблюдаемыхъ признаковъ, или изъ результата судебного вскрытія. Точно также оно становится необходимымъ въ тѣхъ сложныхъ случаяхъ, когда ближайшая предполагаемая причина заболѣванія или смерти не представляется для судебной власти вѣроятной или единственно возможной.

2) Далѣе, химическое изслѣдованіе необходимо тогда, когда вообще отравленіе можетъ быть допущено по случайнымъ или по-

бочнымъ обстоятельствамъ, или по наблюдаемымъ припадкамъ, по остается какое-либо сомнѣніе о свойствѣ употребленнаго яда, или о томъ, однимъ ли или нѣсколькими ядами могли быть вызваны данные припадки, или не могли-ли послѣдніе быть обусловлены какими-либо другими обстоятельствами. Случай, въ которыхъ изъ наблюдаемыхъ припадковъ болѣзни и патолого-анатомическихъ измѣненій, сопровождающихъ или обуславливающихъ эти припадки, можно было бы съ полною достовѣрностью заключить о природѣ употребленнаго яда, крайне рѣдки. Мы можемъ даже прямо утверждать, что въ настоящее время рѣдко встрѣтится отравленіе, при которомъ не было бы повода произвести химическое изслѣдованіе для опредѣленія яда.

3) Мы не должны забывать, что если всѣ остальные обстоятельства говорятъ за произведенное отравленіе, то отрицательный результатъ химическаго изслѣдованія не всегда исключаетъ такое предположеніе. Причины этого указаны были выше, а частію онѣ должны заключаться въ томъ, что при нѣкоторыхъ ядахъ теченіе отравленія бываетъ довольно медленное, такъ что во время химическаго изслѣдованія ядъ можетъ уже не находиться въ тѣлѣ¹⁾. Далѣе, нѣкоторые яды такъ легко разлагаются, что разрушаются прежде, чѣмъ окончится ихъ дѣйствіе, или по крайней мѣрѣ весьма скоро по окончаніи послѣдняго.

4) Отрицательный результатъ химическихъ изслѣдованій можетъ только въ рѣдкихъ случаяхъ устранять всякое подозрѣніе въ отравленіи. Это было бы возможно при такомъ ядѣ, который быстро убиваетъ, прежде чѣмъ можетъ быть удаленъ изъ тѣла, для открытія котораго имѣются весьма точныя химическія реакціи, и который, наконецъ, обладаетъ значительнымъ противо-дѣйствіемъ разлагающимъ вліяніямъ живаго организма и процессамъ гніенія, происходящимъ внутри и внѣ тѣла (стрихнинъ), и если при всемъ томъ не удастся доказать присутствія яда ни въ какой части тѣла.

5) Количественный химическій анализъ неизбѣжно требуется тамъ, гдѣ замѣченный ядъ или его ближайшіе продукты распа-

¹⁾ Относительно этого обстоятельства Бухнеръ, сообщаетъ намъ (см. N. Repert. f. Pharm., т. 17, 1868, стр. 272) весьма поучительный случай, въ которомъ хлористая ртуть, бывшая причиною смерти, не была найдена въ кишечномъ каналѣ трупа.

денія могутъ быть причислены къ нормальнымъ составнымъ частямъ изслѣдуемаго объекта, или гдѣ нельзя отрицать предположенія, что маленькія количества этого яда, которыя сами по себѣ не могутъ вызывать никакихъ вредныхъ послѣдствій или только весьма ничтожныя, могли случайно попасть въ объектъ ¹⁾. По пригодность полученнаго такимъ образомъ результата не всегда безусловна. Мы не можемъ ожидать, чтобы весь ядъ, вошедшій въ живой организмъ, могъ быть снова добытъ изъ трупа. Точно также мы не можемъ точно опредѣлить, какимъ образомъ бѣлая часть ядовъ распределяется въ тѣлѣ. Желаннаго результата можно достигнуть только тогда, когда, какъ это бѣльшею частію случается на практикѣ, ядъ дается или принимается въ гораздо бѣльшемъ количествѣ, чѣмъ это необходимо для умерщвленія.

6) Когда въ остаткахъ пищи, непотребленныхъ заболѣвшимъ субъектомъ, можно доказать присутствіе яда, извѣстнымъ способомъ дѣйствія котораго нельзя вполне объяснить болѣзненныхъ явленій. Такъ въ случаѣ, если смерть не наступила, отравление можетъ быть доказано только тогда, когда присутствіе яда или его ближайшихъ и характеристичныхъ продуктовъ распада можно доказать въ крови или въ выдѣленіяхъ тѣла, особенно въ мочѣ. Тоже самое имѣетъ силу, когда ядъ былъ найденъ при изслѣдованіи рвоты ²⁾. Если въ содержимомъ желудочно-кишечнаго канала находятъ такой-же ядъ, то и тогда отрав-

¹⁾ И здѣсь я сошлюсь на примѣръ, который сообщилъ Фрезениусомъ (см. Zeitschr. f. anal. Chemie т. 6, 1867, стр. 193). Вопросъ заключался въ томъ, не могли ли маленькія количества мышьяка, найденныя въ дѣтскомъ трупѣ, произойти отъ охровой окраски одной изъ досочекъ гробовой крышки, при чемъ краска отъ гніенія размягчалась, стаяла и прилипливалась въ остаткамъ трупа. Ответъ былъ утвердительный.

²⁾ Къ сожалѣнію, рвота бѣльшею частію служитъ первымъ признакомъ, указывающимъ на отравленіе, а между тѣмъ весьма часто не обращается вниманія на то, какіе важныя указаніе она можетъ служить. Если сосудъ, въ который собирались вещества, извергнутыя рвотой, былъ нечистъ, или вещества эти подобраны были съ земли, то весьма часто положительный результатъ, полученный при изслѣдованіи, не можетъ служить полезнымъ указаніемъ. Во всякомъ случаѣ онъ только тогда могъ бы имѣть нѣкоторое значеніе, когда впоследствии можно было бы доказать присутствіе этого яда въ тѣлѣ другимъ путемъ, такъ что было бы болѣе или менѣе вѣроятно, что и въ то время, когда произошла рвота, ядъ уже находился въ тѣлѣ.

ление может быть признано причиной смерти въ томъ только случаѣ, когда можно доказать, что ядъ всосался.

§ 13. Къ сожалѣнію, при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ, тѣ вещества, на которыя мы должны главнымъ образомъ обращать свое вниманіе, рѣдко встрѣчаются въ изолированномъ состояніи. Въ большинствѣ случаевъ мы должны отыскивать ихъ въ болѣе или менѣе сложныхъ смѣсяхъ, или соединеніяхъ. Въ послѣднихъ непосредственное нахожденіе опредѣленнаго яда часто потому уже невозможно, что сопровождающіи его вещества или совершенно уничтожаютъ, или настолько видоизмѣняютъ реакціи этого яда, что достовѣрное опредѣленіе и опредѣленно-формулированное мнѣніе о присутствіи или отсутствіи яда невозможно.

На основаніи только-что сказаннаго, прежде чѣмъ высказать, что въ данномъ объектѣ находится ядъ и какой именно, должно изслѣдуемая вещества подвергнуть предварительной обработкѣ, которая имѣетъ цѣлю *или совершенно разрушить, или удалить постороннія неядовитыя составныя части объекта, или сдѣлать ихъ безвредными для производства аналитическихъ работъ.* Въ нѣкоторыхъ случаяхъ мы можемъ удовольствоваться только *выдѣленіемъ ядовитаго вещества, не измѣняя существенно сопровождающихъ его примесей* (фосфоръ, синильная кислота). Во всякомъ случаѣ здѣсь имѣемъ дѣло только съ частью аналитической химіи, приложимой къ этой спеціальной цѣли.

§ 14. При выборѣ способовъ выдѣленія яда, пригодныхъ для судебно-химическаго анализа, должно руководствоваться слѣдующими общими правилами:

а) Когда на судебного химика возлагается относящееся сюда изслѣдованіе, то только въ рѣдкихъ относительно случаяхъ прямо ставится вопросъ о присутствіи опредѣленнаго поименованнаго яда. Въ такомъ случаѣ химикъ отыскиваетъ прежде всего предполагаемый ядъ, и притомъ имѣетъ право употребить съ этою цѣлю значительную часть имѣющагося матеріала. Впрочемъ, только въ весьма рѣдкихъ случаяхъ химикъ можетъ удовольствоваться реакціями на указанное вещество и отвѣчать на поставленный вопросъ только «да», или «нѣтъ». Недостаточно, если онъ ограничится обязанностью доказать присутствіе яда; въ интересахъ судебного преслѣдованія преступленія или для выясне-

нія несчастнаго случая весьма желательно, чтобы онъ опредѣлялъ, кромѣ того, не было ли въ данномъ случаѣ, кромѣ предполагаемаго яда, еще и другихъ вредныхъ веществъ ¹⁾.

б) Мы не имѣемъ пока никакого способа, чтобы при помощи одной и той-же манипуляціи въ каждомъ данномъ случаѣ опредѣлить присутствіе яда. Однако, мы увидимъ, что есть извѣстныя группы ядовъ, при которыхъ помощію одной и той-же операціи можно убѣдиться въ присутствіи одного изъ представителей какой-либо группы. Первое слѣдствіе, которое мы должны вывести съ виду приведенныхъ фактовъ, заключается въ томъ, что при выборѣ раздѣлительныхъ или выдѣлительныхъ способовъ заслуживаютъ преимущества тѣ изъ нихъ, которые дозволяютъ сразу привести возможно большее число химически-сходныхъ ядовъ къ такой формѣ, при которой они могли бы быть отдѣлены обыкновенными аналитическими приѣмами, и что всегда должно предпочитать такую реакцію, которая дѣлаетъ въ-роятнымъ присутствіе или отсутствіе возможно большаго числа различныхъ вредныхъ веществъ. Если мы находимъ при большей части металлическихъ ядовъ, что реакціи ихъ затемяются или затрудняются органическими веществами, то наиболѣе желательнымъ долженъ быть для насъ такой отдѣлительный способъ, при помощи котораго всѣ подобныя примѣси приводятся въ состояніе, не препятствующее непосредственному опредѣленію отдѣльныхъ металловъ. И если, напримѣръ, сѣроводородъ своими характерными осадками съ большинствомъ металлическихъ ядовъ позволяетъ намъ доказать присутствіе любого изъ нихъ, то ясно, что мы должны предпочитать этотъ реактивъ другимъ, которые могутъ указать только на присутствіе одного или немногихъ изъ этихъ металловъ.

с) Весьма желательно, чтобы при отдѣленіи и опредѣленіи одного изъ ядовъ употреблялось возможно меньшее количество изслѣдуемаго объекта. Вскорѣ мы увидимъ, что способы, употребляемые для выдѣленія металлическихъ ядовъ, болѣею частью основаны на совершенномъ разрушеніи органическихъ примѣсей. Въ этомъ случаѣ мы, понятнымъ образомъ, уничтожимъ

¹⁾ У насъ въ Россіи законъ, хотя требуетъ отъ химика доказательства присутствія только одного яда, но въ тоже время предоставляетъ ему отыскивать и другіе яды.

и примѣняемые органическіе яды. Последнее обстоятельство представляетъ, конечно, одну изъ невыгодъ способа, которая, хотя неустраима, но должна побуждать насъ къ отысканію новыхъ способовъ, неимѣющихъ указаннаго неудобства. Идеаль судебной химіи заключается въ отысканіи такихъ способовъ, *которые позволяли бы намъ изъ смеси различныхъ веществъ, помощью одной и той-же операціи, выделить возможно большее число ядовъ и притомъ оставлять прочія вещества настолько неизмѣненными, чтобы тотъ-же матеріалъ могъ служить для изслѣдованія и на другіе яды.*

д) Для судебной власти весьма важно также знать, *въ какой формѣ находился ядъ въ объектѣ, доставленномъ химику.* Если, напримѣръ, изслѣдованіе на металлическіе яды показало присутствіе ртути, то явится дальнѣйшій вопросъ, въ формѣ какого соединенія она была въ то время, какъ попала въ изслѣдуемый объектъ? Была ли это мало опасная каломель, или сильно ядовитая сулема; была-ли она употреблена въ видѣ почти безвредной виновари, или въ видѣ вдвойнѣ вредныхъ солей хромовокислой или ціанистой ртути? При употребленіи обыкновенно примѣняемыхъ способовъ отдѣленія ртути, ціанъ напримѣръ, былъ бы потерянъ для изслѣдованія. Въ этомъ случаѣ было бы желательно употребить такой методъ, помощью котораго возможно выделить чистую ціанистую ртуть. Само собою понятно, что подобная задача абсолютно никогда недостижима, такъ какъ болѣею частію отыскиваемое вещество находится въ смѣси съ другими, которыя сами по себѣ или своими продуктами распада въ многихъ случаяхъ болѣе или менѣе сильно видоизмѣняютъ первоначально употребленное вещество. Тѣмъ не менѣе ниже мы укажемъ нѣкоторые примѣры, въ которыхъ рѣшеніе выше приведеннаго вопроса было возможно.

е) Изъ сказаннаго уже отчасти видно, насколько желательно распредѣлять переданный намъ матеріалъ такимъ образомъ, чтобы возможно было изслѣдованіе наибольшаго числа группъ ядовъ. Если мы имѣемъ въ виду употребить одну порцію подлежащаго объекта для изслѣдованія на металлическіе яды, другую на алкалоиды, третью на фосфоръ и пр., четвертую на кислоты и притомъ вспомнимъ, что ядъ болѣею частію можетъ быть найденъ только въ ничтожномъ количествѣ, то станетъ понят-

нымъ, насколько важно соблюдать возможную экономію въ расходываніи матеріала. Если нѣтъ никакого предположенія о свойствѣ ожидаемаго яда, то находящійся въ нашемъ распоряженіи матеріалъ ¹⁾ можно бы распределить слѣдующимъ образомъ:

- 1) *Для изслѣдованія на яды изъ числа тяжелыхъ и легкихъ металловъ (щелочей и т. д.)* ²⁾:
 - а. Отъ желудка ³⁾, его содержимаго, рвоты и остатковъ пищи пятую часть;
 - б. отъ кишекъ, ихъ содержимаго и кала четвертую часть;
 - с. отъ печени, селезенки, поджелудочной желѣзы, а также отъ мозга, легкихъ, почекъ, мышцъ и т. д., въ случаѣ, если послѣднія находятся, третью часть,
 - д. отъ крови и мочи третью часть;
- 2) *Для изслѣдованія на алкалоиды* ⁴⁾, *амміакъ и амміачныя производныя (анилинъ и пр.), кантаридинъ, пикротоксинъ*:
 - а. отъ желудка, его содержимаго, рвоты и остатковъ пищи пятую часть;
 - б. отъ кишекъ, ихъ содержимаго и кала четвертую часть;
 - с. отъ печени, селезенки, мозга и т. д. пятую часть;
 - д. отъ крови и мочи пятую часть.
- 3) *Для изслѣдованія на сильноразъдающія или ядовитыя кислоты, по скольку послѣднія могутъ находиться въ подлежащихъ объектахъ*:
 - а. отъ желудка, его содержимаго, рвоты и остатковъ пищи пятую часть;
 - б. отъ кишекъ, ихъ содержимаго и кала восьмую часть;

¹⁾ Т. е., вещество, которое остается по отдѣленіи опредѣленнаго количества для контрольнаго изслѣдованія и для предварительныхъ пробъ.

²⁾ Но послѣднія изслѣдованія производятся только тогда, когда послѣ предварительныхъ пробъ (см. эти послѣднія) присутствіе ихъ становится вѣроятнымъ.

³⁾ Никогда не должно изслѣдовать содержимаго желудка или кишекъ безъ стѣнокъ этихъ органовъ, даже при изслѣдованіи на синильную кислоту, фосфоръ и алкалоиды.

⁴⁾ Изслѣдованія на алкалоиды играютъ здѣсь главную роль, ими нельзя пренебрегать даже въ томъ случаѣ, когда предварительныя пробы даютъ отрицательныя указанія. Прочія изъ перечисленныхъ веществъ отыскиваются только тогда, когда послѣ предварительныхъ пробъ присутствіе ихъ становится вѣроятнымъ.

- с. отъ печени, селезенки и т. д. пятую часть;
 - д. отъ крови и мочи пятую часть.
- 4) Для изслѣдованія на летучіе индифферентныя яды (алкоголь, хлороформъ, нитробензинъ, эфирныя масла и т. д.), йодъ, хлоръ, ціанистыя соединенія и фосфоръ:
- а. отъ желудка, его содержимаго, рвоты и остатковъ пищи пятую часть;
 - б. отъ кишекъ, ихъ содержимаго и кала четвертую часть;
 - с. отъ печени, селезенки, мозга и т. д. пятую часть;
 - д. отъ крови и мочи пятую часть;

Въ томъ случаѣ, когда при совершенномъ отсутствіи какихъ-либо указаній матеріалъ долженъ быть потраченъ съ возможно бѣльшей пользой, можно въ одной и той-же порціи отыскивать присутствіе нѣсколькихъ изъ перечисленныхъ выше классовъ ядовъ. Можно бы, напримѣръ, остатокъ отъ порціи, которая была изслѣдована на фосфоръ, синильную кислоту, алкоголь, эфирныя масла, подвергнуть затѣмъ обработкѣ, предписанной для изолированія алкалоидовъ и т. д.; можно бы даже остатокъ отъ различныхъ опытовъ взбалтыванія съ растворяющими жидкостями употребить на отыскиваніе металлическихъ ядовъ.

На практикѣ, конечно, предложеніемъ этимъ можно воспользоваться только по необходимости, уже и потому, что производимый такимъ образомъ анализъ потребовалъ бы весьма много времени. Далѣе весьма желательно, помощи *предварительныхъ пробъ*, требующихъ весьма мало матеріала, получить нѣкоторыя указанія относительно присутствія или отсутствія нѣкоторыхъ классовъ ядовъ.

г) Для изслѣдованія на отдѣльныя яды въ Россіи существуютъ установленныя правила ¹⁾. Но уже поверхностный взглядъ показываетъ, что они не удовлетворяютъ потребностямъ. Вообще я долженъ высказаться противъ всякаго стѣсненія эксперта-химика какими-либо предписанными схемами для хода изслѣдованія. Такъ какъ понятно само собою, что въ эксперты избираются люди, стоящіе на высотѣ своей задачи, то весьма желательно предоставить имъ свободный выборъ метода при каждомъ дан-

¹⁾ Правила производства судебно-химическихъ изслѣдованій внутренностей и тому подобныхъ веществъ для открытія въ нихъ присутствія металлическихъ ядовъ.

номъ изслѣдованіи. Экспертъ, который долженъ тщательно обрабатывать протоколъ своихъ изслѣдованій, уже по этому одному будетъ такъ располагать ходъ послѣднихъ, какъ того требуетъ его отвѣтственность передъ собой и передъ наукой. Кромѣ того, ничто не мѣшаетъ въ случаѣ надобности подвергнуть его отвѣтственности при обнаруженіи какихъ-либо упущеній.

g) *Такъ какъ весьма желательно съ одной и той-же порціей изслѣдуемаго объекта произвести реакціи на возможно большее число ядовъ, то должно, по возможности, избѣгать употребленія въ качествѣ реактивовъ такихъ веществъ, которыя сами по себѣ могутъ служить для отравленія.*

Далѣе необходимо, чтобы всякаго рода посуда, какъ-то: фарфоровые и стеклянные сосуды, употребляемые при отдѣльныхъ изслѣдованіяхъ, были свободны отъ вредныхъ веществъ (свинца и т. д.). Именно то обстоятельство, что стекло и фарфоръ обладаютъ сильной способностью удерживать на своей поверхности постороннія вещества, которыя не всегда даже могутъ быть удалены вымываніемъ, послужило поводомъ къ неоднократно высказанному софѣту употреблять при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ только новые стеклянные и фарфоровые сосуды. Если это послѣднее правило можно считать нѣсколько педагогическимъ, то во всякомъ случаѣ при каждомъ изслѣдованіи химикъ долженъ предварительно убѣдиться, что употребляемая имъ посуда свободна отъ приставшихъ частичекъ ядовитыхъ веществъ ¹⁾.

h) Наконецъ, должно обращать большое вниманіе на то, чтобы употребляемые въ судебныхъ анализахъ реактивы были возможно чисты и особенно, чтобы въ нихъ не содержалось такихъ примѣсей, которыя должны быть отнесены въ ядамъ (мышьякъ въ сѣрной и соляной кислотахъ). Мы посвящаемъ ближайшую главу описанію важнѣйшихъ реактивовъ и способовъ ихъ испытанія и здѣсь замѣтимъ только, что *экспертъ-химикъ не только самъ долженъ убѣдиться въ чистотѣ своихъ реактивовъ, но долженъ также занести объ этомъ и въ протоколъ своего изслѣдованія.*

¹⁾ Особенно при употребленіи фарфоровыхъ сосудовъ должно имѣть въ виду то обстоятельство, что въ покрывающей ихъ глазури легко образуются трещины, въ которыхъ могутъ отлагаться вредныя вещества, которыя трудно удалить даже и при весьма тщательной очисткѣ.

II. Важнѣйшіе реактивы, употребляемые, въ судебно-химическомъ анализѣ, и испытаніе ихъ чистоты.

§ 15. 1) Вода. Вся вода, употребляемая при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ, должна быть перегнанная.

Весьма целесообразно передъ началомъ изслѣдованія налить водою стеклянку, въ которой должно помѣститься необходимое по предположенію количество воды, взять отъ нея порцію для испытанія чистоты и затѣмъ уже пользоваться ею при дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ. Испытаніе должно имѣть въ виду:

а) *Плотныя составныя части.* Вообще осторожно испаряютъ одну или нѣсколько капель воды на стеклянной пластинкѣ. Если при этомъ замѣчаются хотя слѣды какого-либо остатка, то при нѣкоторомъ навыкѣ легко уже опредѣлить, содержатся ли плотныя составныя части въ большемъ количествѣ, чѣмъ это необходимо. Въ сомнительныхъ случаяхъ производить пробочный опытъ съ перегнанной водой, добытой помощью стеклянной реторты.

б) *Металлическія примѣси,* особенно: мѣдь, мышьякъ, свинецъ. Запасаемая въ аптекахъ перегнанная вода готовится иногда въ вслуженныхъ или дурно луженныхъ мѣдныхъ перегонныхъ кубахъ. Въ подобныхъ случаяхъ примѣсь мѣди встрѣчается довольно часто. Такая вода, выпаренная въ фарфоровой чашкѣ, приблизительно до $\frac{1}{10}$ своего объема и нѣсколько подкисленная соляной кислотой, принимаетъ отъ прибавленія желтой кровяной соли, тотчасъ-же или нѣсколько постоявъ, красно-бурое окрашиваніе. Если нѣтъ другато перегоннаго куба, то готовятъ необходимое количество воды, вторично перегоняя ее въ стеклянной ретортѣ. Испытаніе на мышьякъ можетъ быть соединено съ такимъ-же испытаніемъ сѣрной кислоты, цинка и т. д. (см. о сѣрной кислотѣ). На свинецъ, который находится въ водѣ, если она была сохраняема въ содержащихъ свинецъ сосудахъ или приходила въ соприкосновеніе съ какой-либо свинцовой свайкой (въ этихъ случаяхъ вода всегда должна быть подвергнута изслѣдованію), испытаніе производится слѣдующимъ образомъ: выпариваютъ нѣсколько фунтовъ воды до $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ первоначальнаго объема, къ остатку прибавляютъ 1–2 капли уксусной кислоты и затѣмъ пропускаютъ промытый сѣрнисто-водородный газъ. Если при этомъ появится черный осадокъ или только черное или темно-сѣрое окрашиваніе, то такая вода не должна быть употребляема, — происходить ли это окрашиваніе отъ свинца или какого-либо другаго металла, все равно.

в) При изслѣдованіяхъ на нѣкоторые алкалоиды или на азотную кислоту можетъ быть необходимо употреблять воду, по возможности, свободную отъ азотисто и азотно-кислаго амміака. Присутствіе въ водѣ азотной кислоты опредѣляется помощью бруццина, для чего растворъ послѣдняго (1 ч. бруццина на 1000 чч. чистой воды) наливается въ рюмку, туда же прибавляется одинаковый объемъ испытываемой воды и затѣмъ приливается такой-же объемъ чистой (свободной отъ азотной кислоты) сѣрной кислоты такимъ образомъ, чтобы послѣдняя заняла нижній слой жидкости. Появляющееся въ мѣстѣ соприкосновенія слоевъ красное окрашиваніе обнаруживаетъ присутствіе азотной кислоты. *Азотистая кислота* узнается прибавленіемъ 2-хъ капель іодистаго клейстера (1 ч. чистой іодистаго калия и 20 чч. крахмала на 500 чч. чистой воды) къ смѣси изъ 6–8 капель разведенной, чистой сѣрной кислоты и 10 куб. см. испытываемой воды. Въ присутствіи отыскиваемой кислоты является сильное окрашиваніе іодистаго крахмала. Амміакъ узнается по появленію бѣлой муты, если къ 40 куб. см. воды прибавить 5 капель раствора сулемы (не крѣдче, какъ 1 : 30) и 5

капель раствора поташа (1 : 30). Общ. послѣднія реакціи обнаруживаются по истеченіи $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ часа. Чтобы очистить воду от примѣсей трехъ послѣднихъ веществъ достаточно 2 раза перегнать ее въ стеклянной ретортѣ: въ первый разъ надъ бѣлымъ натромъ, а во второй надъ чистой сѣрной или фосфорной кислотами.

б) Наконецъ, иногда можетъ быть желательно имѣть воду, свободную отъ органическихъ примѣсей. Такую воду получаютъ, производя только-что описанную перегонку надъ сѣрной кислотой въ присутствіи нѣкотораго количества марганцово-каліевой соли. Присутствіе же упомянутыхъ примѣсей узнается тѣмъ, что съ прибавленіемъ чистой сѣрной кислоты и разведеннаго раствора марганцово-каліевой соли въ водѣ, нагрѣтой предварительно до 60–70° Ц., первоначальный красный, красный цвѣтъ жидкости постепенно, въ теченіи нѣсколькихъ минутъ, отчасти или совершенно исчезаетъ.

2) **Алкоголь и эфиръ.** Въ большинствѣ случаевъ находится въ торговлѣ въ достаточно чистой видѣ. Если въ первомъ изъ нихъ можно предполагать примѣси плотныхъ веществъ, напр., мѣди и т. д., то онѣ узнаются и удаляются также, какъ и въ водѣ. Для нѣкоторыхъ цѣлей можетъ быть необходимо имѣть *абсолютный эфиръ*; его всего лучше приготовить самому очищеніемъ продажнаго препарата надъ безводнымъ хлористымъ кальціемъ, оставляя его въ соприкосновеніи съ послѣднимъ на 24–48 часовъ при обыкновенной температурѣ.

Подъ простымъ названіемъ алкоголя я разумѣю *spiritus vini* фармакопей (съ 90 процентами по объему). Равнымъ образомъ тамъ, гдѣ невыражено требованіе безводнаго эфира, употребляется эфиръ съ удѣльнымъ вѣсомъ 0,725–0,728.

3) **Сѣрная кислота.** Въ большинствѣ случаевъ употребляется въ формѣ *acidi sulfurici dilutati* фармакопей. Должно избѣгать слѣдующихъ примѣсей:

а) *Органическихъ веществъ*, которые легко узнаются по темному окрашиванію кислоты. Одновременно съ этими органическими веществами часто находится также сѣрнистая кислота. Чтобы удалить общ. примѣси, кислоту перегоняютъ въ стеклянной ретортѣ съ прибавленіемъ нѣкотораго количества кристаллической марганцово-каліевой соли, при чемъ реторту должно погружать въ песчаную баню не крайней мѣрѣ на столько, чтобы находящаяся въ ней жидкость была не одною дурью съ поверхностью песка. Нагрѣваніе должно производить осторожно, чтобы избѣгать разбрызгиванія.

б) *Мышьяковистой и мышьяковой кислоты.* Въ этомъ случаѣ испытаніе сѣрной кислоты можетъ быть соединено съ испытаніемъ цинка и перегнанной воды. Для отысканія этихъ веществъ разводятъ нѣсколько унцій сѣрной кислоты 7–8 вѣсовыми частями перегнанной воды, которая должна быть употреблена при испытаніи. Затѣмъ вливаютъ эту смѣсь, послѣ того какъ остынетъ, въ стеклянку, содержащую въ себѣ порцію цинка, подлежащаго употребленію, пропускаютъ выделяющійся водородъ черезъ трубку, наполненную хлористымъ кальціемъ, и даютъ ему выходить на воздухъ черезъ длинную трубку изъ трудноплавкаго стекла. Если затѣмъ кусочекъ шведской фильтровальной бумаги, пропитанный растворомъ сѣрнокислой окиси серебра и поднесенный къ мѣсту выхода газа, не бурьется ¹⁾ и если, далѣе, при на-

¹⁾ Непоявленіе окрашиванія совершенно удовлетворительно доказываетъ отсутствіе мышьяка, тогда какъ изъ появленія его нельзя еще непреклонно заключать о присутствіи по-

грѣваніи въ какомъ-либо мѣстѣ стеклянной трубки до-красна и при получасовомъ или часовомъ пропусканіи газа чрезъ раскаленную часть трубки, за раскаленнымъ мѣстомъ не осадетъ налёта (мышьяковаго зеркала), то сѣрная кислота, вода и цинкъ могутъ быть считаемы достаточно чистыми (см. подробности испытанія въ статьѣ о мышьякѣ § 41, I).

Для очищенія сѣрной кислоты отъ мышьяка рекомендуется перегонка ея въ присутствіи марганцево-каліевой соли (см. а).

с) *Сѣрнокислой окиси свинца*. Прибавляютъ 4—5 объемныхъ частей хорошей сѣроводородной воды. Появляющееся бурое окрашиваніе въ большинствѣ случаевъ указываетъ на свинецъ и всегда требуетъ перегонки сѣрной кислоты.

д) *Окисловъ азота*. Примѣсь послѣднихъ оказывается вредной при нѣкоторыхъ изслѣдованіяхъ на алкалоиды. Ихъ опредѣляютъ растворомъ бруцина (см. I. с.) и устраняютъ перегонкой съ прибавленіемъ сѣрнокислаго амміака (на 500 грм. кислоты 8—10 грм.), при чемъ часть дестиллята, недающая съ бруциномъ реакціи на азотную кислоту, собирается отдѣльно.

4) Соляная кислота.

а) Испытаніе ея, выходящее въ виду преимущественно примѣсь *металловъ* (мышьяка, свинца, можетъ быть соединено съ испытаніемъ *хлорновато-кислаго калия*. Послѣднѣе берутъ около 2-хъ драхмъ, обливаютъ въ колбѣ приблизительно 1 унціей соляной кислоты, нагреваютъ до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе хлора, прибавляютъ мало по малу соляной кислоты до тѣхъ поръ, пока послѣднія порціи ея не вызовутъ уже выдѣленія хлора, затѣмъ охлаждаютъ жидкость, нагреваютъ часть ея съ сѣрной кислотой до прекращенія выдѣленія соляной кислоты и затѣмъ, разведи водою и охладивъ остатокъ, изслѣдуютъ его ¹⁾ на мышьякъ (см. 3. b.); въ остальной же жидкости помощью сѣроводорода опредѣляютъ другіе ядовитые металлы. При долговременномъ пропусканіи названнаго газа не должно появляться никакого темнаго осадка.

Очищеніе соляной кислоты отъ мышьяка, свинца, мѣди и т. д. можетъ быть произведено посредствомъ сѣроводорода. Ее разводятъ одинаковымъ объемомъ воды, насыщаютъ сѣроводородомъ, спустя нѣкоторое время фильтруютъ и, наконецъ, удаляютъ сѣрнистый водородъ нагреваніемъ на водяной банѣ ²⁾.

б) Въ нѣкоторыхъ случаяхъ можетъ быть необходимо имѣть соляную кислоту, которая не содержала бы *свободнаго хлора*. Такая чистая соляная кислота, обработанная растворомъ іодистаго калия (свободнаго отъ іодноватой кислоты) съ нѣкоторымъ количествомъ крахмального клейстера, не должна сивѣть въ теченіи первой минуты. Примѣсь эта удаляется избалтываніемъ съ нѣкоторымъ количествомъ ртути и перегонкой отстоявшейся кислоты въ стеклянной ретортѣ.

с) Иногда можетъ быть вредно содержаніе въ соляной кислотѣ *сѣрной кислоты*, такъ какъ окрашиваніе можетъ быть обусловлено сѣроводородомъ, происшедшимъ чрезъ вторичное разложеніе сѣрной кислоты.

¹⁾ Если описанное въ пунктѣ 3. b. изслѣдованіе цинка, сѣрной кислоты и воды достаточно доказало отсутствіе въ этихъ трехъ веществахъ мышьяка, то въ находящейся тамъ жидкости можно тотчасъ-же прибавить упоминаемый здѣсь остатокъ.

²⁾ О другомъ способѣ см. *Apotheker, Jahrg. V, стр. 211* и *Hager's Centralhalle, Jg. 13 (1874), стр. 27*. Способъ Беттендорфа съ одноклористымъ озономъ состоитъ въ приближеніи къ дестилляту небольшого количества двухлористаго озона.

слоты. Последняя узнается по белому осадку, образуемому в разведенной кислоте хлористым барием, и устраняется осторожной перегонкой.

д) Примесь *хлористого железа* узнается по синему окрашиванию пробной порции разведенной кислоты от прибавления желтой кровяной соли. Она также может быть устранена вторичной перегонкой.

Под именем *соляной кислоты* обыкновенной концентрации я разумею кислоту фармакопей с 21,5% безводной кислоты (уд. вѣсь=1.120).

3) **Азотная кислота.** Употребляют частью так называемую дымящуюся азотную кислоту, частью *acid. nitricum purum* фармакопей. Последнюю я буду разумеать в дальнейшем изложении под именем кислоты «обыкновенной концентрации». Она имеет удельный вѣсь=1,2 и содержит 28% безводной кислоты.

а) Тогда как в первой из названных кислот должно желать, по возможности, большего содержания *азотноватой кислоты*; во второй должно по возможности избегать этой примеси и выбирать бездымную кислоту, которая при обыкновенной температуре не дает красных паров. Там, где азотноватая кислота должна быть совершенно устранена, в отсутствии ее можно убедиться испытанием с йодистым клейстером (I. с.), прибавленным к сильно разведенной кислоте. Удаление азотноватой кислоты может быть достигнуто только перегонкой, при чем первую часть дистиллята собирают отдельно и не употребляют.

б) Содержание *соляной и серной кислот* узнается *азотнокислым серебром* (для первой) и *хлористым барием* (для второй). При перегонке нечистой кислоты соляная кислота должна быть отыскиваема в первой части дистиллята, а серная в последней части, остающейся в реторте.

с) *Примесь подвижных металлов* встречается вообще редко. Для испытания пробная порция азотной кислоты выпаривается до небольшого (еще жидкого) остатка и обыкновенным образом обрабатывается сероводородом и т. д. Исследование на мышьяк может быть соединено с испытанием в этом же отношении аммиака. К порции аммиака, подлежащего употреблению, прибавляют несколько капель серной кислоты и затем точно насыщают жидкость немытуемой азотной кислотой. Жидкость выпаривается до тех пор, пока вода и азотнокислый аммиак улетучатся, и затем остаток сероводородного аммиака исследуют, как показано в пункте 3. в.

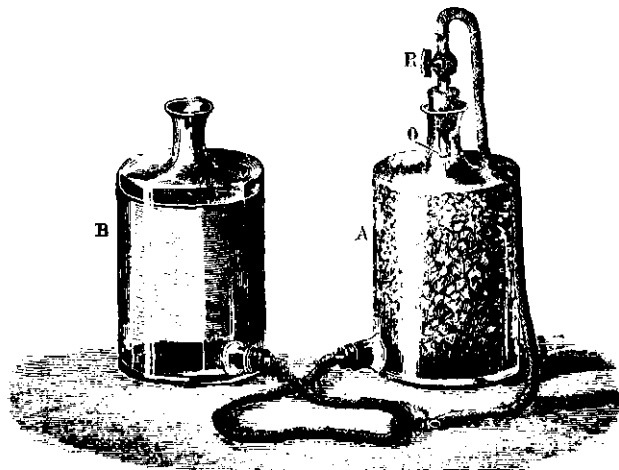
6) **Уксусная кислота** должна быть свободна от *приоритетных веществ* *серной и сернистой кислот*. Перегонка с прибавлением некоторого количества хромовокислого кали освобождает ее от всех названных примесей. На приоритетные вещества и сернистую кислоту уксусная кислота (несколько разведенная) исследуется прибавлением к ней марганцовокалиевой соли; видимое в начале сильное окрашивание жидкости не должно бледнеть в течение первых минут. На одну только сернистую кислоту испытание производится помощью сероводородной воды. Смешанная с нею жидкость не должна в течение первых минут мутнеть от выдвигавшейся серы. Серная кислота узнается хлористым барием.

7) **Сероводород** вообще лучше всего употребить в газообразном виде. Его добывают из односернистого железа с примесью 1 ч. чистой *)

*) Как показал Мейерс (Annal. der Chem. u. Pharm., т. 159, стр. 127), никогда не должно употреблять серной кислоты, содержащей мышьяк, так как в последнем случае к сероводороду может примешиваться мышьяковистый подород.

сѣрной кислоты п 10—12 частей воды. (Изъ болѣе концентрированныхъ сѣрsei вскорѣ выделяется кристаллическій желѣзный купоросъ, почему по прекращеніи выдѣленія газа его слѣдуетъ возстановить не приливаніемъ кислоты, но совершенной сѣрной кислотой сѣбен). Вмѣсто сѣрной кислоты можетъ быть употребляема также и обыкновенная соляная, разведенная 2 чч. воды. Подлежащій употребленію сѣроводородный газъ долженъ быть промытъ пропусканіемъ (въ Вульфовой стеклянкѣ) чрезъ перегнанную воду. Для судебно-химическихъ изслѣдованій полезнее имѣть въ распоряженіи аппаратъ, дающій равномерную струю сѣроводороднаго газа. Изъ многочисленныхъ конструкций подобныхъ аппаратовъ я укажу только на слѣдующую.

Рис. 1.



(Рис. 1) А. есть стеклянка, вмѣщающая около 1—1½ литра, снабженная внизу вторымъ горлышкомъ. Въ ней находится слой, приблизительно въ 2 дюйма толщиною, крупныхъ кусочковъ угля или осколковъ фарфора, а надъ нимъ сѣрнистое желѣзо, также въ видѣ кусочковъ, до верху стеклянки. Въ верхнее горлышко стеклянки плотно вставляется помощью пробки стеклянный кранъ Р., который посредствомъ каучуковой трубки соединенъ съ Вульфовой стеклянкой, служащей для промывки газа. Стеклянка В. содержитъ кислую сѣсь; обѣ стеклянки сообщаются каучуковой трубкой, приделанной къ нижнимъ горлышкамъ. При открытіи крана Р. кислота должна входить въ стеклянку А., въ которой развивается сѣроводородный газъ. По закрытіи крана кислота снова выпадаетъ въ В. Когда аппаратъ находится въ покоѣ, стеклянка А. можетъ быть поставлена выше В., а въ случаѣ, если нужно получить сильную струю газа, стеклянка В. можетъ быть поднята на какую-либо подставку.

Весьма удобное видоизмѣненіе описаннаго аппарата состоитъ въ томъ, что сѣрнистое желѣзо помѣщается въ особой надставкѣ, которая герметически вставлена въ стеклянку А. и на которой находится кранъ Р. или простая газоотводная трубка; въ нижнюю болѣе широкую часть этой надставки помѣщается небольшой слой ваты. Обѣ стеклянки этого аппарата обыкновенно

наполнены кислой смесью, вхожденіе же послѣдней въ наставку, содержащую сѣрнистое желѣзо, достигается поднятіемъ стлѣнки В.

Если является необходимость употреблять *сѣроводородную воду*, то она должна быть свежеприготовленная и безцвѣтно-прозрачна. Спиртъ поглощаетъ гораздо больше сѣроводорода, и растворъ этотъ гораздо постояннѣе, такъ что для нѣкоторыхъ цѣлей можно пользоваться спиртнымъ растворомъ.

8) **Сѣрнистый аммоній** лучше всего готовить ex limbo пропуская промытого сѣроводорода черезъ чистый водный амміакъ. Въ большинствѣ случаевъ весьма желательно имѣть его возможно чистымъ отъ излишней сѣры (безцвѣтнымъ).

9) **Ѣдкое кали (Ѣдкій натръ)** употребляются болѣею частью въ водныхъ растворахъ. Они должны быть приготовлены изъ возможно чистыхъ солей кали и натра. Тамъ, гдѣ концентрація не обозначена особо, подъ именемъ калийнаго и натроннаго щелоковъ разумѣются растворы, содержащіе около 25 — 30% гидрата. Въ большинствѣ случаевъ должны быть избѣгаемы слѣдующія примѣси:

а. *Мышьякъ*. После того какъ Фрезениусъ указалъ ¹⁾ на содержаніе мышьяка въ содѣ, возможность такой примѣси, особенно для Ѣдкаго натра, не должна быть упущаема изъ виду. Насыщаютъ пробную порцію (около 5 грм.) испытуемаго препарата соляной кислотой и продолжительное время обрабатываютъ сѣроводородомъ. Образующійся, въ случаѣ присутствія мышьяка, желтый осадокъ, растворяется въ амміакѣ, растворъ выпаривается съ прибавленіемъ чистой соды, сухой остатокъ смѣшивается съ цинковымъ калиемъ и нагрѣвается въ стеклянной трубочкѣ, гдѣ должно появиться извѣстное мышьяковое зеркало. Подобнымъ же образомъ испытывается и *сода*.

б. *Мѣдь* (изъ поташа или соды) и другіе ядовитые металлы. Пробную порцію испытуемаго вещества нейтрализуютъ чистой сѣрной кислотой и изслѣдуютъ по пункту 1. б.—Если долженъ быть употребленъ щелокъ, свободный отъ желѣза, то пробная порція его, смѣшанная съ сѣроводородной водой, не должна давать темнаго окрашиванія.

с. *Органическія вещества*. Они обнаруживаются уже желтоватой окраской жидкости. Частые растворы Ѣдкихъ щелочей, нѣсколько пересыщенные сѣрной кислотой, не должны обезцвѣчивать марганцовокалиевой соли.

д. *Азотнокислыя соли*. Въ пробной порціи, нейтрализованной чистой сѣрной кислотой, азотнокислыя соли открываются посредствомъ брудина (I. с.).

е. Если нужно убѣдиться, что данный щелокъ свободенъ отъ *сѣрникоислыхъ солей* и *хлористыхъ соединений*, то нѣсколько пересытивъ испытуемую жидкость чистой азотной кислотой, первыя опредѣляютъ азотнокислымъ баритомъ, а вторыя—азотнокислой окисью серебра.

10) **Амміакъ**. Обыкновенно употребляютъ liquor ammonii causticus фармакопей, имѣющій удѣльный вѣсъ 0,96 и содержащій 10% амміака. При испытаніи амміака должно имѣть въ виду преимущественно слѣдующія примѣси:

а. *Мѣдь* и другіе ядовитые металлы.

б. *Органическія (битуминозныя) вещества*. Для открытія обоого рода примѣсей даны уже необходимыя указанія. Пригорѣлыя вещества могутъ быть замѣчены уже по запаху, если нейтрализовать амміакъ сѣрной кислотой.

¹⁾ Ztschr. f. anal. Chem., т. 6, стр. 201 (1867).

11) **Магнезія** можетъ быть испытываема на содержаніе углекислой магнезии и на присутствіе сѣрнокислыхъ солей и хлоридовъ.

12) **Азотнокислая и сѣрнокислая окиси серебра**. Обыкновенно можно пользоваться препаратами, взятыми изъ аптеки, азотнокислое серебро должно предпочитать (для избѣжанія присутствія свободной кислоты) въ сплавленномъ видѣ. Концентрированный водный растворъ этой соли не долженъ мутиться при разведеніи водою.

13) **Полуторохлористое желѣзо** всего лучше употреблять въ видѣ препарата, полученнаго возгонкой (*ferrum sesquichloratum sublimatum*).

14) **Желѣзосинеродистый калий**. Находящаяся въ торговлѣ соль должна быть только перекристаллизована.

15) **Азотнокислые соли кали, натра и амміака**. Главнымъ образомъ должно убедиться въ отсутствіи мышьяка. Испытаніе производится, по выдѣленіи азотной кислоты свободной сѣрной кислотой, въ Марковомъ аппаратѣ.

16) **Виннокаменная кислота** должна быть, по возможности, свободна отъ сѣрной кислоты (и свинца).

17) **Амидовый алкоголь** долженъ имѣть точку кипѣнія — 131–132° Ц. и при выпариваніи не долженъ оставлять никакого остатка, по крайней мѣрѣ такого, который имѣетъ бурый цвѣтъ или бурѣетъ отъ прибавленія сѣрной кислоты.

18) **Вензинъ** долженъ имѣть точку кипѣнія — 80–81° Ц. Въ остальномъ см. 17. Обѣ послѣднія жидкости, при сохраненіи на воздухѣ, постепенно окисляются отчасти въ трудно летучія соединенія, дающія съ сѣрной кислотой темные растворы, такъ что время отъ времени (по истеченіи нѣсколькихъ недѣль) должны быть снова испытываемы и, если нужно, очищаемы перегонкой.

19) **Петролевый эфиръ** долженъ быть также перегоняемъ. Съ нему при мѣшиваніи, лучше всего около $\frac{1}{4}$ его вѣса, какого либо жира (прованскаго масла или свиного сала) и затѣмъ отгоняютъ наплывше кипящую часть, которая при такихъ условіяхъ не имѣетъ почти никакого запаха. Петролевый эфиръ, кипящій при температурѣ выше 60°, не долженъ быть употребляемъ.

Хлороформъ и сѣрнистый углеродъ также должны быть перегоняемы передъ употребленіемъ и, кроме того, хлороформъ долженъ имѣть опредѣленный удѣльный вѣсъ.

20) **Цинкъ**. Для нашихъ цѣлей должно всегда избирать находящійся въ торговлѣ такъ называемый *zincum destillatum (chemice purum)*. Должно убедиться, что онъ не содержитъ въ себѣ:

а. **Мышьяка** (З. В.) и

б. **Фосфора**. Испытаніи узнается, если получаемый по способу, указанному въ пунктѣ З. б, водородъ выпускать изъ тонкаго платиноваго отверстія и затѣмъ зажечь его (см. статью о фосфорѣ § 143). При этомъ ни кайма, ни ядро пламени не должны окрашиваться въ зеленый цвѣтъ.

в) Наконецъ, при обработкѣ разведенной сѣрной кислотой, невозможно получить никакого остатка, въ которомъ можно бы доказать присутствіе свинца, сурьмы или другихъ металловъ.

21) **Металлическая мѣдь**. Въ торговлѣ находится одинъ сортъ мѣди: *cuprum purum in lamellis*, который совершенно пригоденъ для предстоящихъ цѣлей ¹⁾.

¹⁾ Обѣ испытанія непомѣняемыхъ адѣсь реактивовъ см. *Дифло*: *Anleitung zur Prüfung chem. Präparate etc.*, Breslau, 3 Aufl.

§ 16. Хотя и нельзя постановить правиломъ, чтобы вездѣ въ судебныхъ анализахъ употреблялась только чистѣйшая форма фильтровальной бумаги, такъ называемая «шведская» бумага, но должно по крайней мѣрѣ указать на то, какъ часто встрѣчаются въ торговлѣ, по видимому, весьма хорошіе сорта фильтровальной бумаги, которые, однако, содержатъ примѣси желѣзныхъ соединений, меди, свинца и другихъ металловъ. Такая бумага безусловно не должна быть употребляема, и потому указанное выше предварительное испытаніе реактивовъ должно быть распространено и на фильтровальную бумагу.



СПЕЦІАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

А. Предварительныя пробы.

§ 17. Главная задача предварительнаго изслѣдованія заключается въ томъ, чтобы посредствомъ нѣсколькихъ опытовъ, произведенныхъ съ небольшими количествами объекта, получить нѣкоторое указаніе на присутствіе или отсутствіе опредѣленныхъ классовъ ядовъ или отдѣльных ихъ представителей; для этой цѣли должно быть потрачено не болѣе двадцатой части матеріала, находящагося въ нашемъ распоряженіи. Одновременно съ этими *химическими* предварительными пробами, можно произвести, когда изслѣдуемый объектъ представляетъ смѣсь нѣсколькихъ веществъ, и *физическое* испытаніе, которое часто можетъ имѣть важное значеніе для хода изслѣдованія и для нашихъ окончательныхъ выводовъ. Для избѣжанія повтореній я коснусь только въ общихъ чертахъ относящихся сюда опытовъ, оставляя болѣе подробное ихъ описаніе до изложенія изслѣдованій на отдѣльные яды. Изслѣдованію подлежатъ:

1) Свойства данныхъ веществъ, какъ-то: плотны они, или жидки, представляютъ ли они смѣсь плотныхъ и жидкихъ тѣлъ, какую они имѣютъ консистенцію и можно ли въ нихъ различить какія-либо примѣси простымъ или вооруженнымъ глазомъ. При изслѣдованіи остатковъ пицы, рвоты, кала, а также содержамаго кишечъ и желудка, особенно важно имѣть въ виду послѣднее изъ перечисленныхъ свойствъ. Прежде всего должно смотрѣть, какія примѣси различаются простымъ глазомъ, затѣмъ, помѣстивъ маленькую частицу смѣси тонкимъ слоемъ на стеклянную пластинку, стараются различить въ ней какія-либо дальнѣйшія составныя части посредствомъ лупы и, наконецъ, прибѣгаютъ къ

микроскопу. При изслѣдованіи помощію послѣдняго особенное вниманіе должно быть обращено на слѣдующіе предметы:

а. *Кристаллическія вещества*. Послѣднія преимущественно могутъ относиться къ труднорастворимымъ и нерастворимымъ веществамъ; особенно здѣсь должно имѣть въ виду: *мышьяковистую кислоту, каломель, окись ртути*. Если находится кристаллическія вещества, обладающія металлическимъ блескомъ, то въ числѣ ихъ могутъ находиться преимущественно *металлическій мышьякъ, сурьма, свинцовая сурьма* и т. д. (металлически блестящіе шарики могли бы указывать на присутствіе *металлической ртути*).

Въ нѣкоторыхъ, относящихся сюда, случаяхъ можетъ принести пользу промывка изслѣдуемаго объекта, особенно при отравленіяхъ *металлическимъ мышьякомъ мышьяковистой кислотой* и другими удѣльнотяжелыми веществами; часто подобнымъ образомъ возможно настолько изолировать ядъ, чтобы его легко было открыть по извѣстнымъ характеристическимъ признакамъ. Понятно само собою, что промывныя воды не должны быть выбрасываемы, но сохраняются для дальнѣйшихъ изслѣдованій.

б. *Организованныя растительныя или животныя вещества*. Они имѣютъ важность особенно при изслѣдованіи остатковъ пищи, рвоты и фекальныхъ массъ, даіше содержимаго желудка и кишекъ въ двоякомъ отношеніи. Во первыхъ желательнo знать, изъ чего состоитъ имѣющаяся пищевая смѣсь, или какого рода пища была принята послѣднею заболѣвшимъ или умершимъ субъектомъ при подозрительныхъ обстоятельствахъ. Во вторыхъ интересно знать, не найдется ли въ данномъ случаѣ какихъ-либо *форменныхъ элементовъ*, которые, какъ намъ извѣстно, содержатъ въ себѣ или сопровождаютъ тотъ или другой ядъ (*мухоморъ*). Маленькія частицы съ зеленоватымъ или синеватымъ металлическимъ блескомъ, но безъ кристаллическаго строенія, могутъ дать поводъ къ отыскиванію *итанскихъ мухъ*. Подобныя обломки могутъ часто сохраняться въ теченіи недѣль. При отравленіи ягодами *вороньяго глаза* (*paris quadrifolia*), падь могутъ навести на правильный нуть волоски, сидящіе на поверхности этихъ ягодъ (см. § 174). Если были употреблены въ пищу листья отъ *juniperus sabina* или *taxus baccata*, то остатки ихъ сохраняются довольно долго. Точно также *стелена бл. тени, красавки*

и *дурмана* долго противостоятъ разложенію и узнаются по своимъ характернымъ формамъ (§ 212).

При обсужденіи вопроса, съ какимъ питательнымъ веществомъ мы имѣемъ дѣло, часто намъ могутъ служить вѣрнымъ указаніемъ находящіяся въ данномъ случаѣ крахмальные зерна. И это возможно не только потому, что форма крахмальныхъ зернышекъ, какъ извѣстно, весьма различна у различныхъ пищевыхъ веществъ изъ растительнаго царства, а у нѣкоторыхъ изъ нихъ даже весьма характеристична (*картофель, рисъ, хлѣбныя растенія, а также нѣкоторыя ядовитыя растенія*), но и потому также, что по состоянію, въ которомъ они находятся, т. е., въ неизмѣненномъ ли видѣ, или въ разбухшемъ состояніи, мы можемъ составить себѣ вѣрное представленіе о томъ, была ли пища принята въ легко или трудно переваримой формѣ (при неудовлетворительномъ приготовленіи).

Далѣе должно обращать вниманіе на присутствіе *жира и богатыхъ жиромъ растительныхъ частей*, потому во первыхъ, что они даютъ намъ возможность судить о свойствахъ принятой пищи или лѣкарствъ, а во вторыхъ могутъ обратить наше вниманіе на нѣкоторыя ядовитыя вещества, напримѣръ, *котоновыя сѣмена* (§ 49).

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ (*рвота, моча*) должно обращать вниманіе на присутствіе *кровяныхъ шариковъ, гнойныхъ тѣлецъ, микроскопическихкихъ грибовъ, инфузорій* и т. д. Всѣ результаты этихъ изслѣдованій должны подробно заноситься въ протоколъ.

2) Нѣкоторыя заключенія о природѣ яда можно дѣлать уже и по *цвѣту* изслѣдуемыхъ веществъ. Если рвота ярко окрашена въ красный, синій или фіолетовый цвѣтъ, то можно думать о присутствіи *анилиновыхъ красокъ и изъ вредныхъ примесей*. Синій цвѣтъ можетъ указывать на *индигосиню кислоту*, которая иногда употребляется съ преступною цѣлью вмѣсто сѣрной кислоты, или на *ціанистыя соединенія*, фіолетовый цвѣтъ — на ягоды *сонной одури*. Съ другой стороны подобныя окрашиванія могутъ быть обусловлены и какимъ-либо безвреднымъ веществомъ, напримѣръ, черникой и такъ далѣе. Желтая окраска стѣнокъ желудка и кишокъ и даже мышцъ замѣчается при отравленіи *пикриновой кислотой*. Желтый цвѣтъ рвоты или содержимаго желудка можетъ указывать

аурихинментъ, хромовокислыя соли и т. д. Зеленый цвѣтъ на возстановленіе послѣднихъ, а также на *шелезу зелень*. Красное окрашиваніе можетъ быть обусловлено *реалгаромъ, киноварью, іодистой ртутью и сурикомъ*. Черный цвѣтъ производится *закисью ртути, окисью мѣди, чернилами* и т. д. ¹⁾.

Химическая реакція изслѣдуемаго объекта должна быть контролируема лакмусомъ, куркумой и т. д. Сильная степень кислотности въ нѣкоторыхъ случаяхъ можетъ дать поводъ предположить отравленіе *кислотами, хлоромъ или бромомъ, хлористымъ оловомъ и хлористой сурьмой*. Наоборотъ, сильная степень щелочности должна побудить къ испытанію на *ѣдкія основанія* (калі, натръ, известь, баритъ и т. д.). При изслѣдованіи частей тѣла испытаніе лакмусомъ и куркумой можетъ быть необходимо уже и для того, чтобы знать, наступило ли уже гніеніе, или нѣтъ, и находится ли данная часть тѣла въ нормальномъ состояніи.

4) По *запаху* часто можно уже предполагать присутствіе *фосфора, синильной кислоты* (или какого-либо *ціанистаго соединенія*, изъ котораго она выдѣлилась), *алкоголя, эфира, хлороформа, эфирныхъ маселъ, камфоры, амміака, летучихъ алкалоидовъ, анилина, нитробензина, карболовой кислоты, креозота, уксусной и другихъ летучихъ кислотъ, хлора, брома, іода, летучихъ хлоридовъ, свѣводорода* (выдѣляемаго нѣкоторыми сѣрнистыми соединеніями) и *опіума*.

5) Далѣе, можетъ быть полезно подвергнуть небольшую часть изслѣдуемаго вещества, въ чистомъ видѣ или съ водой и прибавленіемъ кислотъ или основаній, нагрѣванію. При этомъ нѣкоторые предметы, обладающіе характернымъ запахомъ, узнаются лучше, чѣмъ при обыкновенной температурѣ. При перегонкѣ подкисленныхъ веществъ могутъ быть узнаны:

а. *Фосфоръ*, который, кромѣ характеристическаго запаха, узнается также и по свойству его паровъ свѣтиться въ темнотѣ. Тамъ, гдѣ находятся хотя бы слѣды паровъ фосфора или фосфористой кислоты (фосфористаго водорода?), при нагрѣваніи развиваются пары, окрашивающіе въ черный цвѣтъ помѣщенную въ нихъ

¹⁾ Нѣкоторые указанія для различія различныхъ цвѣтовъ, особенно на тканяхъ, даны намъ Штейномъ; они могутъ быть пригодны иногда и для судебно-медицинскихъ цѣлей. Я отсылаю читателя къ статьямъ этого автора (см. *Polyt. Centralblatt*, 1869, стр. 1023; 1870, стр. 616, 1035 и 1209).

полоску шведской бумаги, пропитанной раствором сѣрнокислой окиси серебра. (Объ отличіи этой реакціи отъ реакціи на сѣрнистый водородъ и другія летучія вещества см. ниже въ 143).

в. *Иодъ и бромъ* узнаются по цвѣту и запаху ихъ паровъ.

с. *Летучія кислоты*, напримѣръ синильная (см. §§ 71 и 72) и уксусная.

При перегонкѣ жидкости, сдѣланной щелочною прибавленіемъ лѣдкаго кали, опредѣляютъ летучіе алкалоиды (конинъ, никотинъ), анилинъ, амміакъ и т. д. Для этой цѣли можно употреблять тоже самое вещество, которое служило уже для только-что приведенной перегонки.

6) Часто можетъ быть полезно подвергать маленькую пробу изслѣдуемаго вещества *діализу*, и въ этомъ случаѣ ничто не мѣшаетъ употреблять съ этою цѣлью жидкости, служившія уже для вышеописанныхъ пробъ, должно только снова сдѣлать ихъ явственно кислыми:

Производство діалитическаго изслѣдованія совершается слѣдующимъ образомъ ¹⁾.

Порція изслѣдуемаго вещества, если нужно, измелченнаго, смѣшивается съ такимъ количествомъ перегнанной воды, чтобы получилась мелкая кашица, прибавляется азотная кислота до

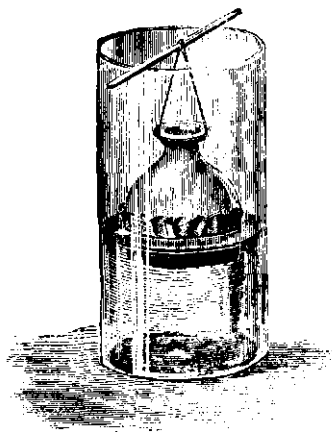
¹⁾ См. объ этомъ мои сообщенія, сдѣланныя уже въ 1862 и 1863 годахъ (Pharm. Zeitschr. für Russl., т. 1, стр. 503 и 517; т. 2, стр. 58, 75 и 103). Хотя я въ то время высказывалъ надежду, что вскорѣ на этомъ началъ основанъ будетъ общепотребительный способъ изолированія ядовъ, но надежда эта до сихъ поръ еще не оправдалась. Вообще я долженъ сознаться, что съ тѣхъ поръ достигнуто даже существенныхъ успѣховъ въ этомъ дѣлѣ. Для нѣкоторыхъ ядовъ, которые я тогда уже изолировалъ помощію діализа, возможность такого открытія ихъ признана впоследствии и другими (см. напримѣръ Косса въ Gazzetta medica di Lombardia, 1863, и Ревейля въ Comptes rend., т. 60, стр. 453). Хотя я и не отказался еще отъ выраженныхъ въ то время взглядовъ, но по современному положенію дѣла могу призвать за діализомъ въ большинствѣ случаевъ значеніе только *вспомогательнаго средства при предварительныхъ пробахъ*. Къ тѣмъ положеніямъ, которыя я высказалъ уже объ этомъ предметѣ, здѣсь я могу присоединить еще слѣдующія:

а) Что совершенное раздѣленіе помощію діализа колоидовъ отъ кристаллоидовъ не можетъ быть достигнуто, такъ какъ способность или неспособность матеріи диффундировать не абсолютны. Едва ли есть какое-либо колоидное вещество, которое, хотя въ ничтожной степени, не диффундировало бы; съ другой стороны нѣкоторые кристаллоиды диффундируютъ весьма медленно.

б) Что не все яды могутъ быть причислены къ кристаллоидамъ.

появленія сильной кислой реакціи, и затѣмъ смѣсь оставляется стоять 12 часовъ при температурѣ 35—45° Ц. Полученная жидкость разводится перегнанной водой до своего первоначальнаго объема и помѣщается въ діализаторъ такъ, чтобы слой ея не превышалъ полудюйма. Діализаторомъ служить рюмка или бокалъ, донышко котораго отбивается, а на широкомъ отверстіи укрѣпляется пергаментная бумага. Сосудъ этотъ обращается внизъ поверхностью, одѣтой пергаментной бумагой, и покрывается стеклянной пластинкой. Можетъ быть взята и обыкновенная стеклянка, дно которой отбивается, а нижняя часть затягивается пергаментной бумагой¹⁾. Для испытанія плотности закрытія пергаментной бумагой въ приготовленный сосудъ прежде, чѣмъ употребить его, наливаютъ перегнанной воды. Если по истеченіи нѣсколькихъ минутъ нижняя поверхность бумаги сдѣлается въ нѣсколькихъ мѣстахъ влажной, то это указываетъ на нѣкоторую неплотность, которую устраняютъ, смазывая смолкшія мѣста личнымъ бѣлкомъ и затѣмъ подвергая ихъ нагрѣванію до 100° Ц. Діализаторъ подвѣшиваютъ въ цилиндрическомъ сосудѣ, наполненномъ перегнанной водой, объемъ которой приблизительно вчетверо превосходитъ объемъ жидкости, заключенной въ діализаторѣ. Дно діализатора должно вполне омываться водою, и уровень жидкости обоихъ сосудовъ долженъ быть одинаковъ (рис. 2).

Рис. 2.



Послѣ того, какъ процессъ диффузіи продолжался 24 часа, одну небольшую порцію внешней жидкости, которую, если нужно, выпариваютъ до $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ первоначальнаго объема, изслѣдуютъ посредствомъ сѣроводорода и т. д. на ядовитые металлы

¹⁾ Такъ какъ при судебныхъ изслѣдованіяхъ всѣ манипуляціи должны, по возможности, производиться въ стеклянныхъ или фарфоровыхъ сосудахъ, то я и не употребляю рекомендованнаго Громоу барабана изъ гуттаперчи. Напротивъ, описанная Моромъ заѣздчатая фильтра изъ пергаментной бумаги можетъ быть весьма удобно употребляема вмѣсто діализатора (см. Zischr. f. anal. Chem., т. 5, стр. 301 (1866)).

(§ 340 и слѣд.), другую на шавелевую (§ 590) и меконовую (§ 595) кислоты, а третью на алкалоиды (§ 201).

По видимому, нѣкоторые соединения, на примѣръ соединения ртути и серебра съ альбуминами не настолько разлагаются разведенной азотной кислотой, чтобы металлическія соединения могли диффундировать. Но гѣмъ не менѣе мы считаемъ себя вправе высказать пока то предположеніе, что и для этихъ соединений желаемый результатъ можетъ быть достигнутъ, если они будутъ настаиваться съ болѣе концентрированной азотной кислотой и затѣмъ разводиться водою передъ помѣщеніемъ въ діализаторъ. Во всякомъ случаѣ при этомъ будетъ уже диффундировать настолько значительное количество металла, чтобы возможно было произвести нѣкоторыя реакціи на изслѣдуемое тѣло и такимъ образомъ воспользоваться опытомъ для пріобрѣтенія временнаго предположенія. Но такъ какъ концентрированная азотная кислота при долгомъ настаиваніи дѣйствуетъ разлагающимъ образомъ, особенно на органическіе яды, то ничего болѣе не остается какъ подвергать діализу или двѣ порціи объекта, одну съ разведенной, другую съ крѣпкой кислотой, или, еще лучше, порцію, обработанную первоначально разведенной кислотой и за тѣмъ подвергнутую діализу, вторично настаивать съ болѣе концентрированной кислотой и снова изслѣдовать въ діализаторѣ. Даже хлористое серебро, каломель, бѣлая осадочная ртуть, *bismuthum nitricum ppt.*, хлористый свинецъ и другіе металлическія соединения, трудно растворимыя въ разведенныхъ кислотахъ, а также соединения мочевины со ртутью и т. д. становятся, при настаиваніи съ концентрированной азотной кислотой, легче въ такомъ количествѣ растворимыми, что реакціи на нихъ во внѣшней жидкости діализатора могутъ быть возможны. Конечно, для нѣкоторыхъ изъ нихъ слѣдовало бы избѣгать разведенія водою, и тогда діализъ черезъ пергаментную бумагу былъ бы невозможенъ. Впрочемъ, въ подобныхъ случаяхъ могъ бы служить діализаторомъ глиняный цилиндръ.

Если предполагается присутствіе каптаридина, то кислая жидкость, подвергнутая діализу, можетъ быть сдѣлана сильно щелочною прибавленіемъ ѣдкаго кали и затѣмъ вторично помѣщена въ діализаторъ. Внѣшняя жидкость сливается по прошествіи 24 часовъ, дѣлается кислотою прибавленіемъ сѣрной кисло-

ты, взбалтывается съ эфиромъ, эфиръ выпаривается, а полученный остатокъ испытывается на способность производить пузыри на кожѣ.

Наконецъ маленькая часть изслѣдуемаго объекта можетъ быть подвергаема диффузионной пробѣ безъ прибавленія кислоты или щелочи. Проба эта можетъ дать отвѣтъ на весьма важный вопросъ, содержитъ ли изслѣдуемый объектъ яды въ *растворимой формѣ*. Какъ примѣръ того, насколько важенъ можетъ быть этотъ пунктъ, я укажу на цитированный уже случай Фрезепюса (см. выше). Найденный тамъ мышьякъ былъ въ нерастворенной формѣ, тогда какъ въ другомъ, почти столько же времени погребенномъ трупѣ отравленнаго мышьякомъ мужчины ядъ переходилъ раствореннымъ во внѣшнюю жидкость діализатора.

7) Наконецъ, можно приготовить небольшую порцію по способу, описанному въ § 338, I, для изслѣдованія на металлическіе яды, а также испытывать подобную порцію прямо на алкалоиды по § 161.

Было предложено также производить *токсикологическіе* предварительные опыты надъ частью изслѣдуемаго объекта. Подобное предложеніе, по моему мнѣнію, имѣло значеніе только до тѣхъ поръ, пока судебная химія еще не существовала или находилась еще въ зачаткѣ. При всемъ томъ, что, по видимому, можетъ дать подобный опытъ, я считаю ничѣмъ неоправдываемою и вредною трату столь дорогаго матеріала для подобныхъ опытовъ, положительный результатъ которыхъ никогда не можетъ несомнѣнно уяснить истиннаго положенія дѣла и сдѣлать излишнимъ химическое опредѣленіе яда, отрицательный же результатъ также не представляетъ никакого абсолютнаго значенія, имѣя въ виду невосприимчивость животныхъ къ нѣкоторымъ ядамъ. Надъ какимъ же животнымъ можно производить подобный токсикологическій опытъ? Я пользуюсь этимъ случаемъ, чтобы высказать мое согласіе со взглядами, развитыми Келеромъ по этому вопросу ¹⁾.

§ 18. Если въ вопросахъ, предложенныхъ судебной властью, не указывается какого-либо опредѣленнаго яда, то должно обыкновенно прежде всего производить изслѣдованіе на тотъ классъ

¹⁾ Neues Repert. f. Pharm. (1873), т. 22, стр. 379.

ядовъ, представителей котораго можно ожидать найти по результатамъ предварительныхъ пробъ. Въ томъ случаѣ, когда изслѣдованіе дало положительный результатъ, часто уже нѣтъ надобности производить изслѣдованія на тѣ классы ядовъ, отсутствіе которыхъ было болѣе или менѣе вѣроятнымъ, при предварительныхъ пробахъ, или по крайней мѣрѣ при дальнѣйшихъ опытахъ для отысканія этихъ веществъ можно употреблять менѣе матеріала, чѣмъ ранѣе было предположено. Въ такомъ случаѣ сохраняется большой остатокъ послѣдняго, который можно употребить, если нужно, для количественнаго опредѣленія найденнаго яда или для получения большихъ количествъ *corporis delicti*, или, наконецъ, для дальнѣйшихъ контрольных опытовъ.

§ 19. Если при предварительныхъ пробахъ не найдено никакихъ признаковъ присутствія амміака, амміачныхъ производныхъ и летучихъ алкалоидовъ, фосфора, сѣрнистыхъ металловъ, хлора, брома, іода, ѣдкихъ и летучихъ кислотъ, алкоголя, ээира, хлороформа, ээирныхъ маселъ, камфоры, нитробензина, анилиновыхъ красокъ и пикриновой кислоты и нѣтъ какого-либо опредѣленнаго подозрѣнія на одно изъ этихъ веществъ, то въ производствахъ дальнѣйшихъ изслѣдованій на нихъ также нѣтъ надобности.

В. Способы для опредѣленія и открытія отдѣльныхъ ядовъ.

Предварительныя замѣчанія.

§ 20. Я указалъ уже въ § 14, какимъ образомъ въ томъ случаѣ, когда весь имѣющійся матеріалъ долженъ быть употребленъ съ пользою, одна и таже часть объекта должна быть послѣдовательно испытана на присутствіе значительнаго числа ядовъ. Чтобы возможно систематичнѣе изложить предметъ и избѣжать повтореній, я буду придерживаться указаннаго порядка относительно послѣдовательности, въ какой буду говорить объ отдѣльныхъ ядахъ, такъ что черезъ всю книгу будетъ проведена въ нѣкоторомъ родѣ одна руководящая нить—систематическій ходъ анализа, по крайней мѣрѣ въ отношеніи важнѣйшихъ ядовъ. Такимъ образомъ мы распредѣлимъ весь нашъ матеріалъ на четыре большія группы, слѣдующія одна за другою въ такомъ

порядкѣ, что изслѣдованія, наиболѣе измѣняющія испытуемый объектъ, придутся послѣдними.

Каждому отдѣлу будутъ предшествовать общія замѣчанія объ открываемыхъ ядахъ, способѣ ихъ дѣйствія, методахъ отдѣленія и т. д. Затѣмъ будутъ слѣдовать указанія для различенія важнѣйшихъ членовъ группы и, наконецъ, подробное отличіе послѣднихъ. Спеціальныя способы для разрѣшенія опредѣленно формулированныхъ вопросовъ будутъ указаны въ соответствующихъ мѣстахъ.

Во всякомъ случаѣ эксперту должно быть представлено по собственному усмотрѣнію или провести весь анализъ надъ одной и той-же порціей матеріала, или принять предложенное въ § 14 распределеніе послѣдняго для одновременнаго изслѣдованія на главныя группы. Въ послѣднемъ случаѣ онъ будетъ ограничиваться ядами, описанными въ каждомъ изъ четырехъ отдѣловъ нашей книги. Сокращенія всего хода или отдѣльныхъ частей анализа опредѣляются результатами предварительнаго испытанія.

1. Яды, которые могутъ быть отдѣлены перегонкой изслѣдуемаго объекта.

Общія замѣчанія.

§ 21. Къ этому отдѣлу относятся слѣдующія вещества:

Амміакъ и летучія амидныя соединенія, анестезирующія вещества (хлороформъ, хлоралъ и пр.), алкоголь, эфиръ и родственныя имъ жидкости, эфирныя масла, нитробензинъ, летучія кислоты, фениловый спиртъ и креозотъ, сивушныя масла, хлоръ, бромъ, іодъ и фосфоръ.

Къ разсмотрѣнію этихъ веществъ въ совокупности побуждаетъ насъ лишь то обстоятельство, что они могутъ быть отдѣляемы изъ изслѣдуемыхъ смѣсей сходными аналитическими приѣмами. Ихъ несходство ясно уже изъ того, что, кромѣ способа отдѣленія, объ нихъ не можетъ быть сказано ничего общаго, за исключеніемъ тѣхъ важнѣйшихъ указаній, которыя получаютъ для этихъ тѣлъ предварительнымъ испытаніемъ. Для многихъ изъ нихъ дальнѣйшее испытаніе уже излишне, если предварительная проба не дала положительнаго результата.

§ 22. Мы можем подразделить этотъ отдѣлъ на двѣ второстепенныя группы, изъ которыхъ первая заключаетъ въ себѣ *амміакъ* и *летучіе амиды*, т. е. такія тѣла, которыя, если они вообще находятся, могутъ быть отгоняемы только изъ смѣсей щелочной реакціи. Ко второй большой группѣ относятся всѣ остальные тѣла, которыя отчасти также *могутъ* быть отгоняемы изъ нейтральныхъ и даже щелочныхъ смѣсей, но для опредѣленія которыхъ весьма цѣлесообразно, передъ началомъ перегонки прибавлять немного разведенной сѣрной кислоты и именно столько (т. е. не болѣе), чтобы смѣсь получила явственно кислую реакцію.

а) Вещества, перегоняемые изъ щелочныхъ жидкостей.

(Амміакъ и амиды).

Амміакъ.

§ 23. Нѣсколько случаевъ отравленій *подкимъ амміакомъ* (liquor s. spiritus ammonii caustici, ammonium liquidum), который доступенъ частнымъ лицамъ, какъ лѣкарство и какъ вещество, употребляемое въ технику, сообщено Орфилою ¹⁾ (l. c.). Кромѣ отравленій отъ введенія воднаго или спиртнаго амміака (liquor Ozondii) въ кишечный каналъ, должно имѣть въ виду также такіе случаи, въ которыхъ былъ вдыхаемъ газообразно амміакъ и послѣ смерти было найдено болѣе или менѣе сильное пораженіе слизистыхъ оболочекъ дыхательнаго аппарата. Встрѣчаются ли отравленія людей *углекислымъ амміакомъ*, близко стоящимъ по дѣйствию къ ждкому амміаку, мнѣ неизвѣстно, равно какъ и относительно другихъ амміачныхъ соединений, употребляемыхъ въ медицину и въ технику (нашатырь, сѣрновислый, янтарновислый и уксусновислый амміакъ, linimentum ammoniatum и т. д.). Дѣйствіе ждкого (и углекислаго) амміака вообще сходно съ дѣйствиемъ щелочей (§ 529); въ немъ главное значеніе имѣетъ щелочность, производящая прижиганія

¹⁾ Нѣсколько новыхъ случаевъ описали: Тома въ Journ. de Chim. méd. 1869, май, стр. 208. Кернъ въ Med. Corresp.-Blatt. f. Württemberg, 1868, n° 37. Смотри далѣе Arch. f. klin. Med., т. 45, т. 3 и 4 (1869). Стевенсонъ въ Guy's Hosp. Rep., т. 17, стр. 223. — Объ отравленіи Распальевой водой см. у Тардѣ-Руссенъ (Etude médico légale).

и воспаления слизистых оболочек. Поражения эти могут доходить до омертвѣнія и прободенія (яркій цвѣтъ и жидкое свойство крови). Измѣненія, производимыя въ красящемъ веществѣ крови амміакомъ, сходны, по Богомолу и Кошлякову, съ измѣненіями отъ дѣйствія фосфористаго водорода (§ 149). Оксигемоглобинъ становится желтоватымъ, затѣмъ желтобурымъ и, наконецъ, бурозеленымъ, при чемъ постепенно исчезаютъ абсорбціонныя полосы ¹⁾. Главное отличіе амміака отъ ядовъ другихъ группъ заключается въ его легучести. Хотя свойство это съ одной стороны уменьшаетъ продолжительность мѣстнаго дѣйствія этого вещества, но съ другой стороны оно облегчаетъ химическое открытіе яда и отдѣленіе его отъ ядовъ предъидущей группы, по крайней мѣрѣ тамъ, гдѣ сохранились остатки пищи, или гдѣ вскорѣ послѣ отравленія послѣдовала рвота и извергнутыя ею массы подлежатъ изслѣдованію. Здѣсь, кромѣ щелочной реакціи, всегда замѣчается сильный запахъ амміака, свойственный также и углекислой соли его. При перегонкѣ объекта, приведеннаго съ помощію воды, или, еще лучше, спирта въ состояніе мелкой вашицы, получаютъ щелочнореагирующій дестиллатъ, который, будучи нейтрализованъ сѣрной кислотой и затѣмъ выпаренъ на водяной банѣ, долженъ дать нерастворимый въ спиртѣ соляной остатокъ. Изслѣдованіе на амміакъ можетъ быть соединено съ изслѣдованіемъ на свободные гидраты щелочей, ѣдкій баритъ и т. д., для чего предпринимаютъ кипяченіе со спиртомъ въ ретортѣ, и развивающіеся пары осторожно охлаждають. Дестиллатъ долженъ содержать, при достаточно долгомъ нагрѣваніи, амміакъ, а остатокъ въ ретортѣ долженъ содержать растворенными названныя гидраты. Во всякомъ случаѣ опытъ тогда только можетъ имѣть надлежащее значеніе, когда онъ предпринятъ настолько рано, что въ объектѣ, подлежащемъ изслѣдованію, не могло еще наступить щелочнаго броженія.

Не должно, далѣе, упускать изъ виду ту возможность, что отравленіе произошло посредствомъ какой либо плотной щелочи, которая съ своей стороны подѣйствовала разлагающимъ образомъ на нѣкоторыя составныя части объекта (альбуминаты и т. д.) и изъ нихъ уже могла освободить амміакъ.

¹⁾ Centraibl. f. d. med. Wissensch., 1868, n° 37 и 40.

При отравленіи амміакомъ смерть часто наступаетъ не тотчасъ же, но лишь по истеченіи нѣсколькихъ часовъ и даже дней, такъ что въ большинствѣ случаевъ послѣ смерти амміакъ не можетъ быть полученъ ни изъ содержимаго желудка, ни изъ содержимаго кишечника, а если это и возможно, то нельзя уже доказать, что дѣйствительно этотъ амміакъ былъ причиною смерти.

Присутствіе свободного амміака въ различныхъ частяхъ тѣла можетъ быть обусловлено и другими процессами (и дѣйствительно въ нѣкоторыхъ трупахъ уже въ первые 24 часа, которые обыкновенно протекаютъ между смертью и вскрытіемъ, наступаютъ процессы разложенія, доставляющіе амміакъ). Хотя бы въ мочѣ и другихъ выдѣленіяхъ и найдено было, при отравленіи амміакомъ, количество этого вещества или его солей, превышающее нормальное, то и это обстоятельство должно быть примѣняемо съ большою осторожностью, такъ какъ именно моча весьма скоро подвергается щелочному броженію, при которомъ изъ мочевины происходитъ углекислый амміакъ. Болѣзненные процессы также могутъ вызвать увеличенное выдѣленіе амміака, что имѣетъ мѣсто, напримѣръ, при употребленіи нашатыря, какъ лѣкарства и т. д.

§ 24. Если имѣемъ поводъ считать амміакъ причиною отравленія, и если изъ различныхъ частей тѣла, остатковъ пищи, или рвоты, вышеописаннымъ способомъ полученъ дестиллатъ, содержащій ядъ въ свободномъ состояніи, то съ нимъ можно произвести слѣдующіе опыты:

Соляной остатокъ, полученный по выпариваніи жидкости, нейтрализованной сѣрной кислотой, будучи растворенъ въ небольшомъ количествѣ воды и нагрѣтъ съ ѣдкимъ натромъ, даетъ явственный запахъ свободного амміака. Полоска шведской фильтрованной бумаги, смоченная свѣжеприготовленнымъ воднымъ растворомъ гематоксилина (1 : 100) и тотчасъ же помѣщенная въ пары, окрашивается прекраснымъ синефіолетовымъ цвѣтомъ ¹⁾. Шведская бумага, пропитанная растворомъ азотноки-

¹⁾ Жидкость не должно нагрѣвать до кипѣнія, такъ какъ въ противномъ случаѣ растворъ натра могъ бы легко выбрызгиваться, а этотъ послѣдній дѣйствуетъ на гематоксинъ совершенно такимъ же образомъ. Если жидкость доведена до кипѣнія, то ее снимаютъ съ огня, слегка прикрываютъ сосудъ пальцемъ и тогда только подносятъ бумажку, смоченную гематоксили-

слой закиси ртути, окрашивается въ парахъ въ черный цвѣтъ; бумага, смоченная Несслеровскимъ реактивомъ ¹⁾, получаетъ буроватый цвѣтъ; полоска влажной куркумовой бумаги дѣлается бурой, красная лакмусовая бумага синѣетъ. Нѣсколько большее количество узнается посредствомъ стеклянной палочки, смоченной въ концентрированной соляной кислотѣ, по образованію бѣлаго облака хлористаго аммонія. Если амміачные пары пропускать въ разведенную соляную кислоту, или для насыщенія упомяну- таго выше перваго дестиллата употребить соляную кислоту, то при послѣдующемъ выпариваніи солянокислаго раствора также получается бѣлый соляной остатокъ, весьма трудно раствори- мый въ *абсолютномъ спиртъ*. Остатокъ этотъ, будучи раство- ренъ въ небольшомъ количествѣ воды, обработанъ избыткомъ хлористой платины и затѣмъ высушенъ, даетъ желтую двойную соль, сходную съ хлороплатинатомъ калия, которая также трудно растворима въ смѣси спирта и эфира и, подобно назван- ной соли калия, можетъ быть употреблена для *количественнаго опредѣленія* амміака. Она содержитъ во 100 частяхъ 7,61 ч. амміака. Чтобы избѣжать смѣшенія съ калийной солью, можно посоветовать, особенно тамъ, гдѣ изъ образовавшейся уже соли желаютъ снова выдѣлить амміакъ, употреблять не жѣдкое кали, а, какъ описано уже выше, жѣдкій натръ. Еслибы слѣды послѣд- няго вслѣдствіе разбрызгиванія и попали въ дестиллатъ, то они не нарушаютъ вѣрности результата, коль скоро прибавлено будетъ точное количество хлористой платины, чтобы весь натръ (растворимый въ смѣси спирта и эфира) перешелъ въ хлоропла- тинатъ натрія. Чтобы быть увѣреннымъ, что весь амміакъ пере- шелъ изъ изслѣдуемаго объекта въ дестиллатъ, необходимо про- должать перегонку возможно дольше. Отдѣляющіеся пары мож- но отъ времени до времени испытывать посредствомъ гематокси- линной бумаги и притомъ продолжать перегонку до тѣхъ поръ, пока бумага будетъ измѣняться отъ дѣйствія паровъ. Прибавле- ніе спирта благопріятствуетъ быстрому переходу амміака въ де-

номъ, когда жидкость уже нѣсколько осаждается, соблюдая при этомъ, чтобы бумажка не прикасалась къ стѣнкамъ сосуда.

¹⁾ Концентрированный водный растворъ одной части сулемы смѣшивается съ растворомъ $2\frac{1}{2}$ частей іодистаго калия въ 6 ч. воды и съ растворомъ 6 ч. жѣдкаго кали въ 6 ч. воды и наконецъ разводится водою до 36 вѣсовыхъ частей.

стиллатъ. Послѣдній долженъ давать съ растворомъ сулемы бѣлый осадокъ.

§ 25. Такъ какъ въ остаткахъ пищи или въ рвотѣ амміакъ можетъ быть отчасти нейтрализованъ находящимися тамъ кислотами, то можетъ быть весьма желательно выдѣлить и этотъ связанный амміакъ. И здѣсь можно рекомендовать перегонку съ жидкимъ натромъ. Не должно, однако, забывать, что натронный гидратъ, особенно въ теплотѣ, можетъ такимъ образомъ измѣнить альбуминагы и сходныя съ ними тѣла, что часть ихъ азота выдѣлится въ формѣ амміака или веществъ, реагирующихъ одинаково съ послѣднимъ. Именно въ этомъ случаѣ должно, по возможности, стараться о томъ, чтобы водный растворъ натра не концентрировался въ теченіи выпариванія на столько, чтобы можно было опасаться разлагающаго его дѣйствія. Прибавленія спирта здѣсь можетъ быть полезно въ двойномъ отношеніи: во первыхъ потому, что, какъ уже сказано, съ парами его амміакъ перегоняется легче и во вторыхъ потому, что онъ въ нѣкоторой степени препятствуетъ разложенію альбуминатовъ. Изслѣдуемый объектъ приводится съ помощію воды въ состояніе мелкой кашицы, затѣмъ къ нему прибавляется по крайней мѣрѣ $\frac{1}{4}$ объема натроннаго щелока (1 : 4) и, наконецъ, одинаковый объемъ спирта, крѣпостью около 90%. Смѣсь оставляютъ стоять на нѣсколько часовъ на холоду и отгоняютъ лишь такое количество жидкости, чтобы объемъ ея равнялся объему прибавленнаго спирта. Если въ остаткѣ находится еще амміакъ, то къ нему прибавляютъ такое же количество спирта, и перегонку повторяютъ вышеуказаннымъ способомъ. Для количественнаго опредѣленія амміака дистиллатъ нейтрализуется соляной кислотой, смѣшивается съ хлористой платиной, выпаривается и съ остаткомъ поступаютъ также, какъ при опредѣленіи соотвѣтственно соединенія калия (см. ниже § 532).

Другой путь для количественнаго опредѣленія состоитъ въ томъ, что извѣстное количество изслѣдуемаго вещества (около 10—20 куб. сант.) обрабатываютъ двойнымъ объемомъ известковаго молока и помѣщаютъ подъ стеклянный колоколь, подъ которымъ находится въ тоже время сосудъ, съ точно измѣреннымъ количествомъ (отъ 20—50 куб. сант.) протитрованной сѣрной кислоты (на литръ воды 4,9 грм. гидрата сѣрной кис-

лоты, т. е. $\frac{1}{10}$ эквивалента). Колоколь помѣщается на матовой шлифованной стеклянной пластинкѣ и долженъ представлять герметически замкнутое пространство. По прошествіи двухъ или трехъ дней вторичнымъ титрованіемъ натроннымъ растворомъ (на 1 литръ воды 4,0 грм. чистаго ѣдкаго натра) опредѣляется количество оставшейся ненасыщенной сѣрной кислоты. Такъ какъ, при указанной концентраціи обѣихъ жидкостей, онѣ вполнѣ эквивалентны, то число куб. сант. употребленнаго натроннаго раствора должно быть только помножено на 0,0017, чтобы показать количество находящагося амміака. Какъ указатель при титрованіи служитъ лакмусовая на-стойка, которую прибавляютъ къ кислотѣ до тѣхъ поръ, пока она остается явственно красною. Титрованный натронный растворъ долженъ быть прибавляемъ до тѣхъ поръ, пока не появится синевато-фіолетовый оттѣнокъ, который остается постояннымъ въ теченіи нѣсколькихъ минутъ и при прибавленіи еще одной капли щелочи переходитъ въ чисто синій цвѣтъ.

Само собою понятно, что для опредѣленія количества *свободнаго амміака* въ изслѣдуемомъ объектѣ должно помѣстить порцію послѣдняго подъ колоколь, безъ прибавленія известковаго молока, но при этомъ должно слѣдить за поддержаніемъ возможно низкой температуры и прибавлять нѣсколько спирта, чтобы не образовалось амміака вслѣдствіе гніенія. И здѣсь поглощающимъ средствомъ служитъ титрованная сѣрная кислота.

Въ случаѣ, еслибы мы желали опредѣлить амміакъ, выдѣляемый изъ бѣлой осадочной ртути (*hydrargyrum amidato-bichloratum*), имѣя въ виду, что, найдя затѣмъ ртуть, доказать отравленіе именно этимъ препаратомъ, то мы должны также производить нагреваніе съ натроннымъ щелокомъ, хотя при этомъ только часть азота и водорода выдѣлится въ формѣ амміака (остальное см. въ § 398).

§ 26. Какъ *corpus delicti* при изслѣдованіи на амміакъ можетъ быть представлена часть хлороплатината аммонія.

§ 27. Все сказанное до сихъ поръ относится только къ такимъ отравленіямъ, при которыхъ амміакъ поступаетъ черезъ кишечный каналъ. Доказательства отравленія вдыханіемъ амміачныхъ паровъ (воздухъ помѣщеній, служащихъ для склада гуано, воздухъ очистительныхъ камеръ заводовъ свѣтильнаго газа, въ ко-

торыхъ можетъ встрѣчаться также ціанистый аммоній и т. д.) химикъ можетъ представить въ томъ только случаѣ, когда онъ можетъ опредѣлять обильное содержаніе этого газа въ воздухѣ того помѣщенія, въ которомъ произошло заболѣваніе. *Качественно* задача эта разрѣшается тѣмъ, что упомянутая выше гематоксилиновая бумага, а также бумага, пропитанная растворомъ азотнокислой закиси ртути, будучи подвержена на короткое время въ испытуемой атмосферѣ, принимаетъ указанныя выше окрашиванія. Если желаютъ знать приблизительно количество амміака въ изслѣдуемомъ воздухѣ, то пропускаютъ измѣренный объемъ воздуха чрезъ извѣстное количество сѣрной кислоты, титрованной на опредѣленіе ѣдкаго кали (§ 538). Опытъ можетъ быть устроенъ такъ, что 50—100 куб. сант. названной кислоты наливаютъ въ Вульфову стеклянку, наполняя ее приблизительно до половины. Черезъ одно изъ горлышекъ стеклянки, закрытое герметически пробкой, пропускается стеклянная трубка не слишкомъ большаго діаметра, доходящая до дна стеклянки и служащая для проведенія изслѣдуемаго количества воздуха. Другое горлышко также снабжается герметически закрывающей пробкой съ стеклянной трубкой, загнутой подъ прямымъ угломъ и оканчивающейся тотчасъ подъ пробкой. Эту стеклянную трубку соединяютъ надлежащимъ образомъ съ аспираторомъ, съ помощію котораго медленно проводятъ воздухъ чрезъ кислоту, точно замѣчая въ тоже время объемъ вытекшей воды, равной объему воздуха, пропущеннаго чрезъ кислоту. Смотря по большому или меньшему содержанію амміака въ воздухѣ, должно высасывать большее или меньшее количество воздуха. Если воздухъ дѣйствительно даетъ поводъ къ довольно серьезнымъ заболѣваніямъ, то достаточно 5—10 литровъ его, чтобы приблизительно точно установить содержаніе амміака. Наконецъ, вторичнымъ титрованіемъ избытка сѣрной кислоты натроннымъ щелокомъ (§ 538) опредѣляютъ количество кислоты въ аппаратѣ, насыщенное амміакомъ. Каждый куб. сант. кислоты, нейтрализованный амміакомъ, соотвѣтствуетъ 0,017 грм. послѣдняго. Во всякомъ случаѣ результатъ опыта можетъ быть только приблизительно вѣрнымъ, для исправленія ошибокъ должно ввести въ вычисленіе состояніе влажности воздуха и напряженіе водянаго пара, при данной температурѣ и данномъ барометрическомъ давленіи.

То приращение, которое получается такимъ образомъ при вычисленіи количества воздуха, прошедшаго чрезъ аппаратъ, должно быть вычтено изъ результата. Между тѣмъ опыта, произведеннаго и при обыкновенной температурѣ, всегда достаточно для доказательства, что данный воздухъ содержитъ болѣе амміака, чѣмъ обыкновенный атмосферный воздухъ, содержаніе въ которомъ амміака равняется среднимъ числомъ 1,3—3,3 частей на 10 миллионъ.

Какъ извѣстно, смерть отъ вдыханія амміачнаго газа наступаетъ иногда почти мгновенно. Въ подобномъ случаѣ, если вскрытіе предпринимается скорѣ, хорошо было-бы предоставить химику изслѣдовать воздухъ дыхательнаго горла и т. д. на присутствіе амміака.

§ 28. *Тѣкій амміакъ* фармакопѣе есть водный растворъ амміачнаго газа. Онъ содержитъ среднимъ числомъ 9, 75—10% послѣдняго, но вода можетъ вмѣщать гораздо болѣе количество этого газа (*liq. ammon. duplex* дрогистовъ). Тѣкій амміакъ безцвѣтенъ, имѣетъ удѣльный вѣсъ около 0,96 (официнально), крайне тѣкій вкусъ и запахъ амміака. На лакмусъ онъ дѣйствуетъ какъ щелочь. На воздухъ постепенно терлетъ амміакъ, при выпариваніи послѣдній совершенно улетучивается. Прибавленная въ избытокъ винная кислота даетъ безцвѣтный кристаллическій осадокъ, вѣсколько легче растворимый, чѣмъ кислое виннокислое кали; при нагреваніи съ тѣкимъ кали соединеніе это снова терлетъ амміакъ. Въ баритовой известковой водѣ свободный амміакъ и его растворъ не даютъ никакого осадка. Со спиртомъ тѣкій амміакъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ (*liquor. ammonii vinosus*); спиртъ поглощаетъ также значительныя количества газообразнаго амміака (*liquor. ammonii spirituosus Dsoudii*). Жидкая мазь, полученная избалтываніемъ воднаго раствора амміака съ какимъ либо жирнымъ масломъ, испаряетъ амміакъ уже при обыкновенной температурѣ; при нагреваніи онъ легко отгоняется.

Углекислый амміакъ (*ammonium carbonicum*), находящійся въ торговлѣ, представляетъ полугорючую соль. Онъ встрѣчается въ видѣ плотныхъ прозрачныхъ массъ, съ лучистой кристаллизацией, которая при лежаніи покрывается бѣлымъ порошкообразнымъ налетомъ и постепенно превращаются въ бѣлый порошокъ (двууглекислая соль). На воздухъ соль эта быстро испаряетъ амміакъ; водный растворъ ея, содержащій въ 3—4 частяхъ воды одну часть соли, также выдѣляетъ амміакъ уже при обыкновенной температурѣ, а еще болѣе при нагреваніи, и вслѣдствіе этого имѣетъ амміачный запахъ. Углекислый амміакъ при нагреваніи улетучивается вполне. При обработкѣ кислотами выдѣляется съ шипѣніемъ углекислота. Водный растворъ производитъ муть въ известковой и баритовой водѣ. *Ammonium carbonicum rufo-oleosum* есть соль, получаемая перегонкой жидкотныхъ веществъ и содержащая пригорѣлое соединеніе. Запахъ пригорѣлыхъ веществъ явственно обнаруживается при нейтрализованіи соли еѣрной кислотой. Соли аммонія съ хлоромъ, еѣрной и азотной кислотами безцвѣтны и во многихъ отношеніяхъ сходны съ соотвѣстственными калийными солями. Будучи нагрѣты

съ калийнымъ или натроннымъ щелокомъ, онѣ выделяютъ амміакъ. Растворы ихъ, подкисленные азотной кислотою, окрашиваются молибдено-фосфорнокислымъ натромъ (см. ниже) въ желтый цвѣтъ.

Летучія амидистыя вещества.

§ 29. То, что было сказано объ амміакѣ, относится также къ *такимъ его летучимъ производнымъ, въ которыхъ водородъ можетъ быть считаемъ замѣщеннымъ какимъ либо органическимъ радикаломъ* (аминныя и амидныя соединенія).

Многія изъ этихъ соединеній относительно основности стоятъ довольно близко къ амміаку (метиламинъ, триметиламинъ и т. д.), нѣкоторыя сходны съ нимъ въ этомъ отношеніи и, наконецъ, немногія даже превосходятъ его (этиламинъ); нѣкоторыя раздѣляютъ съ амміакомъ щелочную реакцію, а также реакцію на гематоксилинъ, лакмусъ и куркуму. Нѣкоторыя изъ нихъ даже едва ли могутъ быть отличены отъ него по запаху (метиламинъ, этиламинъ) и нѣкоторыя, наконецъ, подобно амміаку, могутъ быть получены чрезъ разложеніе посредствомъ жѣдкаго кали или натра изъ составныхъ частей растительныхъ и животныхъ организмовъ.

Хотя отравленія относящимися сюда веществами едва ли могутъ встрѣтиться и даже нельзя предвидѣть подобнаго случая ¹⁾, но они интересны для насъ въ томъ отношеніи, что могутъ встрѣтиться какъ продукты распада нн другихъ органическихъ веществъ. Относительно этихъ соединеній мы ограничимся тѣмъ указаніемъ, что они болышею частію менѣе летучи, чѣмъ амміакъ (нѣкоторыя при обыкновенной температурѣ даже не газообразны, но жидки — триметиламинъ) и, что они, на сколько до сихъ поръ были изслѣдованы, тѣмъ отличаются отъ амміака, что *солянокислыя ихъ соединенія растворимы въ абсолютномъ спиртѣ*. Последнее обстоятельство дѣлаетъ возмож-

¹⁾ Легче всего допустить подобную возможность для меркуріалина, который изомериченъ съ метиламиномъ. О нѣкоторыхъ дѣйствіяхъ метиламина см. Med. Centralbl. 1869, стр. 432. О химическихъ свойствахъ меркуріалина см. Arch. f. Pharm., 1868, т. 186, стр. 53. Кстати замѣчу, что меркуріалинъ при обыкновенной температурѣ жидокъ, что его цианевоскислая соль хорошо кристаллизуется въ косыхъ ромбическихъ призмахъ, что его хлороплатинатъ, который также хорошо кристаллизуется, легко растворимъ въ водѣ и трудно растворимъ въ эфирѣ и абсолютномъ спиртѣ, и что его хлористое соединеніе весьма легко растворимо и кристаллизуется въ правильной системѣ (см. также § 267).

нымъ раздѣленіе тамъ, гдѣ можно опасаться, что съ отдѣлившимся амміякомъ въ дестиллатъ перешли какія либо амидистыя вещества ¹⁾).

Строго говоря, сюда же относятся анилинъ и летучіе алкалоиды, никотинъ, конейнъ и т. д. И дѣйствительно ихъ выдѣленіе изъ остатковъ пищи, рвоты, содержамаго желудка и кишекъ, а также отдѣленіе отъ амміака и т. д. удастся довольно хорошо по вышеуказаннымъ способамъ (см. также предварительныя пробы). Но такъ какъ многое изъ сказаннаго о такъ называемыхъ нелетучихъ алкалоидахъ относится также и къ нимъ, и такъ какъ къ нимъ примѣняются также способы отдѣленія, описываемые при первыхъ, то мы и отлагаемъ пока рѣчь объ этихъ соединеніяхъ.

в) Летучія тѣла, которыя лучше отгоняются изъ подкисленныхъ смѣсей.

§ 30. Если по предварительному испытанію присутствіе одного изъ тѣлъ, принадлежащихъ къ этой группѣ, сдѣлалось болѣе или менѣе вѣроятнымъ, то изслѣдуемый объектъ, если это нужно, смѣшивается съ такимъ количествомъ воды, чтобы онъ представлялъ совершенную жидкость, затѣмъ прибавляется потребное количество сѣрной кислоты (§ 22); смѣсь помѣщается въ стеклянную реторту и, послѣ соединенія съ Либиховскимъ холодильникомъ, перегоняется. Нагрѣваніе можно производить на водяной банѣ, такъ какъ большая часть относящейся сюда жидкости кипитъ при температурѣ ниже 100° Ц., или, по крайней мѣрѣ, перегоняется вмѣстѣ съ водяными парами при температурѣ немного ниже 100° (это относится также къ терпентинному маслу и т. д.). Если имѣется подъ руками какой нибудь спарядъ для выкачиванія воздуха (воздушно-водяной насосъ Бунзена и т. д.), то для многихъ веществъ (алкоголь, хлороформъ и т. д.) было бы весьма цѣлесообразно производить перегонку въ разрѣженномъ пространствѣ. Чтобы избѣжать сильныхъ сотрясеній жидкости, можно, если не ожидаемъ найти хлора или его соединеній, брома, іода и фосфора, помѣщать въ реторту кусочки платины

¹⁾ О различныхъ реакціяхъ для отличія амміака, триметиламина, никотина, кокеина, лобелина и анилина см. Hagers pharm. Centralhalle, 1866, т. 7, стр. 283.

Тамъ, гдѣ опредѣляются яды, трудно растворимые въ водѣ (эфирныя масла, нитробензинъ и т. д.), можно также чрезъ жидкость, нагреваемую на водяной банѣ, пропускать водяные пары, имѣющіе температуру 100°, причемъ, конечно, должно отказаться отъ содѣйствія снаряда, разрывающаго воздухъ.

Если ожидаемъ найти растворимыя въ водѣ летучія кислоты или фениловый спиртъ, креозотъ и т. д., то нагреваніе реторты можетъ быть производимо на водяной банѣ изъ хлористаго кальція. Во многихъ случаяхъ, въ присутствіи эфирныхъ маселъ, карболовой кислоты и другихъ сходныхъ веществъ, ихъ такъ мало переходитъ въ дестиллатъ, что, не смотря на ихъ трудную растворимость, въ перегоняющейся вмѣстѣ съ ними водѣ они совершенно поглощаются послѣднею. Тогда должно произвести взбалтываніе дестиллата, при чемъ летучія вещества снова могутъ быть отдѣлены отъ воды. Какъ растворяющія средства, пригодныя для этой цѣли, рекомендуются возможно легко кипящій, перегнанный надъ жиромъ петрольный эфиръ и обыкновенный эфиръ. Понятно само собою, что растворы, полученные взбалтываніемъ, оставляютъ выпариваться при обыкновенной комнатной температурѣ и замѣчаютъ запахъ остатка только тогда, когда растворяющее средство совершенно улетучится.

§ 31. Можно попытаться опредѣлить въ дестиллатѣ присутствіе летучихъ тѣлъ по слѣдующей схемѣ:

1. Переходящіе въ пріемникъ пары *безцвѣтны*, дестиллатъ имѣетъ нейтральную реакцію.

1) Уже *первыя* капли имѣютъ особенный запахъ *спиртуозный* или эфирный, напоминающій запахъ *плодовъ* или *рѣдьки*.

А. Они содержатъ хлоръ; если отгоняющіеся пары вмѣстѣ съ водянымъ паромъ пропускать чрезъ раскаленную фдкую известь, то образуется *хлористый кальцій* (§ 34).

а) Дестиллатъ, будучи нагрѣтъ со спиртовымъ натроннымъ щелокомъ и анилиномъ, даетъ запахъ *изонитрила*—хлороформъ.

б) Онъ не даетъ запаха изонитрила, по (§ 534), послѣ перегонки надъ магnezіей съ спиртовымъ

калійнымъ щелокомъ, даетъ хлористый калій— точка кипѣнія 85°.

Хлористый эланлъ и, если точка кипѣнія около 105°, Арановъ эфиръ (§ 35).

с) Онъ не даетъ съ спиртовымъ калійнымъ щелокомъ *хлористаго калій* — хлористый этилиденъ (ibid.).

В. Иодъ и калійный щелокъ образуютъ въ дистиллатѣ *іодоформъ* (§ 37).

а) Съ платиновой чернью онъ легко даетъ *алденидъ и уксусную кислоту*.

α) Онъ имѣетъ запахъ алкоголя (§ 37) или

β) Запахъ ээира ¹⁾ (§ 39).

γ) Будучи нагрѣтъ въ закрытой стеклянкѣ съ баритовой водой, онъ даетъ *уксуснокислый баритъ* и пахнетъ уксуснымъ ээиромъ (§ 42).

б) При обработкѣ двухромокислымъ кали и сѣрной кислотой (§ 45) онъ даетъ муравейную кислоту—метилловый спиртъ ²⁾.

С. Дистиллатъ имѣетъ запахъ бензина, петроля и другихъ подобныхъ тѣлъ. Онъ содержитъ плавающія на водѣ капли, которыя могутъ быть собраны отдѣльно.

а) По возможности отдѣленная отъ воды жидкость даетъ съ дымящейся азотной кислотой нитробензинъ или его метилловыя производныя — бензинъ и родственныя соединенія (§ 42).

б) Жидкость при подобныхъ условіяхъ не даетъ нитробензина.

Составныя части петролеума (ibid.).

Д. Дистиллатъ пахнетъ рѣдкой и, будучи нагрѣтъ съ аммілкомъ и свинцовымъ сахаромъ, даетъ черный осадокъ сѣрнистаго свинца—сѣрнистый углеродъ (§ 42).

¹⁾ Хотя самый чистый ээиръ не даетъ іодоформа, но уже при перегонкѣ съ водою небольшія количества послѣдняго переходять въ алкоголь и оказываютъ вліяніе на его реакція.

²⁾ Хотя химически чистый метилловый спиртъ также не даетъ іодоформа, но продажный, даже такой, который продаютъ за чистый, всегда даетъ іодоформъ.

Е. Дестиллатъ пахнетъ гнилыми яйцами и съ подкисленнымъ растворомъ свинцовой соли даетъ сѣрнистый свинецъ—сѣрководородъ (§ 99).

2) Отъискиваемое тѣло *менше летуче*, такъ что должно отгонять большую часть жидкости, и дестиллатъ должно взбалтывать съ петрольнымъ или обыкновеннымъ эфиромъ. Извлекающая жидкость, будучи выпарена при комнатной температурѣ, даетъ:

А. Остатокъ, въ которомъ замѣчается запахъ какого либа *эвирнаго масла* (§ 46).

а) Остатокъ этотъ жидокъ.

α) Замѣчаютъ запахъ: терпентиннаго масла, масла базачьяго можжевельника, янтарнаго масла, масла багульника (*Ledum palustre*) и т. д. (§ 47).

β) Запахъ остатка напоминаетъ запахъ *горькаго миндаля*.

αα) Онъ даетъ съ цинкомъ и сѣрной кислотой анилинь—нитробензинъ (§ 59).

ββ) Онъ не даетъ анилина, но образуетъ на воздухѣ кристаллы *бензойной кислоты*—масла горькихъ миндалей (§ 46).

γ) Приложенный къ кожѣ, онъ *вызываетъ красноту или образованіе пузырей* — горчичное масло (§ 82), чесночное масло и т. д.

б) Остатокъ *кристалличесъ*.

α) Сѣрная кислота окрашиваетъ его въ *красный цвѣтъ*—*Ledum samphora*.

β) Она окрашиваетъ его *не въ красный цвѣтъ*. Замѣчаютъ запахъ японской камфоры и т. д. (§ 48).

В. Запахъ креозота. Выпаренное вещество производитъ на кожѣ *бѣлыя пятна*.

а) Сѣрнокислая окись желѣза производитъ *синифіолетовое окрашиваніе*—фениловая кислота (§ 62).

б) Она даетъ *не фіолетовое, но зеленое окрашиваніе*—креозотъ (§ 64).

С. Остатокъ плотенъ, пахнетъ *хлоралемъ* и даетъ съ калийнымъ щелокомъ хлороформъ — гидратъ хлоралъ (§ 36).

Д. Остатокъ имѣетъ запахъ сивушнаго масла или ароматъ какой либо спиртовой жидкости.

а) Отъ прибавленія сѣрной кислоты онъ становится *краснымъ* — картофельное и свекловичное сивушное масло (амиловый спиртъ) (§ 44).

б) Ароматъ не тотчасъ же уничтожается сѣрной кислотой — запахъ рома, арака, коньяка (*ibid.*).

с) Онъ быстро уничтожается сѣрной кислотой — эссенціи искусственныхъ: рома, арака, коньяка и т. д. (§ 44).

II. Дестиллатъ *безцвѣтенъ* и имѣетъ *кислую реакцію*.

1) Онъ окрашиваетъ въ синій цвѣтъ полоску бумаги, смоченную гвாலковой настойкой и мѣднымъ купоросомъ, и производитъ въ азотнокисломъ серебрѣ бѣлый *творожистый осадокъ* — синильная кислота (§ 66).

2) Онъ *не* окрашиваетъ означенной бумаги въ синій цвѣтъ и производитъ *осадокъ* въ азотнокисломъ серебрѣ — хлористый водородъ (§ 567).

3) Онъ окрашиваетъ растворъ хлористаго желѣза въ *буро-красный цвѣтъ*.

а) Возстановляетъ въ короткое время серебрянные растворы — муравейная кислота (§ 577).

б) *Не* возстановляетъ серебрянныхъ растворовъ — уксусная кислота (*ibid.*).

III. Дестиллатъ *обесцвѣчиваетъ* лакмусъ и заставляетъ синѣть бумажку, пропитанную іодистымъ калиемъ и крахмаломъ — хлоръ, хлорноватистая кислота и т. д. (§ 111).

IV. Перегоняющіеся пары *окрашены*:

1) Въ синій цвѣтъ — іодъ (§ 125).

2) Въ оранжевый цвѣтъ — бромъ (§ 116).

V. Перегоняющіеся пары *свѣтятся* — фосфоръ (§ 136).

а) *Anaesthetica*, алкоголь, эфирныя масла и т. д.

Только въ рѣдкихъ случаяхъ изъ объектовъ, содержащихъ іодъ и бромъ, вещества эти получаютъ въ свободномъ состояніи.

Общія замѣчанія.

§ 32. Названныя здѣсь вещества, будучи причиной отравленія, обнаруживаются уже при вскрытіи или при предварительномъ изслѣдованіи по свойственному имъ запаху. Если послѣдняго не замѣчается, то болышею частію едвали необходимо продолжать изслѣдованія къ открытію этихъ веществъ, за исключеніемъ тѣхъ случаевъ, когда родъ смерти не подлежитъ сомнѣнію и когда желательно найти по крайней мѣрѣ слѣды яда въ частяхъ тѣла или въ крови. Это тѣмъ болѣе имѣетъ значенія, что по опытамъ различныхъ изслѣдователей оказалось, что по крайней мѣрѣ хлороформъ, эфиръ и алкоголь поступаютъ въ кровь и распределяются въ неизмѣненномъ видѣ. Относительно алкоголя, по видимому, доказано также, что мозгъ, печень и нѣкоторые другіе органы тѣла могутъ извлекать его изъ крови, такъ что въ этихъ органахъ онъ до нѣкоторой степени скопляется ¹⁾. Относительно алкоголя нельзя также отрицать, что при жизни онъ отчасти снова оставляетъ тѣло въ неизмѣнномъ видѣ. При этомъ легкія и кожа (почки) ²⁾, по видимому, играютъ главную роль въ выдѣленіи алкоголя. Во всякомъ случаѣ, впрочемъ, значительное количество введеннаго въ тѣло спирта разлагается въ послѣднемъ, и тоже самое можно утверждать относительно эфира и хлороформа. Ясно, что для результата химическаго изслѣдованія на эти вещества далеко не все равно, наступитъ ли смерть вскорѣ послѣ введенія яда или по прошествіи болѣе значительнаго времени, на примѣръ, нѣсколькихъ дней. Въ послѣднемъ случаѣ все количество введеннаго въ тѣло яда можетъ разложиться или выдѣлиться. Болышею частію только тогда можно имѣть надежду доказать присутствіе одного изъ этихъ веществъ, когда изслѣдованіе можетъ быть произведено непосредственно послѣ смерти. Въ трупахъ, предавшихся уже гніенію, испытаніе на нихъ вполне бесполезно. Въ случаѣ, если предполагается

¹⁾ См. Шулинуса, *Untersuchung über die Vertheilung des Weingeistes im Thierkörper*. Dissert., Дерптъ, 1863. А также сообщеніе этого автора въ *Arch. für Heilk.* 1866; стр. 37. Далѣе Сульцинскаго, *Ueber die Wirkung des Alkohols, Chloroforms und Aethers*, Dissert., Дерптъ, 1863.

²⁾ Послѣ наркоза отъ хлороформа въ мочѣ находится тѣло, которое дѣйствуетъ на щелочной растворъ мѣди, какъ глюкоза, не раздѣляя остальныхъ реакцій послѣдней.

отравленіе однимъ изъ этихъ ядовъ ¹⁾, должно самымъ тщательнымъ образомъ стараться, чтобы изслѣдуемый объектъ былъ тотчасъ-же хорошо закупоренъ, и чтобы самое изслѣдованіе предпринималось, какъ можно, скорѣе. Въ подобныхъ случаяхъ для изслѣдованія могутъ служить, кромѣ содержимаго и стѣнокъ желудка и верхней части кишекъ, также кровь и кровообильные органы, особенно мозгъ.

Хлороформъ, хлористый элаилъ, Арановъ эфиръ и т. д.

§ 33. *Испытаніе на хлороформъ* и т. д. начинается, какъ уже сказано опытомъ съ перегонкой, при чемъ стараются перевести въ дестиллатъ возможно большее количество предполагаемаго вещества. Такъ какъ альбуминаты и въ особенности нѣкоторыя составныя части крови весьма энергично удерживаютъ, какъ алкоголь, такъ и хлороформъ, то перегонка должна продолжаться долго; и, кромѣ того, хорошо при этомъ пропускать чрезъ перегоняемую жидкость токъ воздуха или производить перегонку въ разрѣженное пространство, которое легко можетъ быть получено помощію Бунзеновскаго воздушно-водянаго насоса.

Когда удалось получить дестиллатъ, въ которомъ предполагаютъ присутствіе одного изъ описываемыхъ веществъ, то для открытія ихъ прибѣгаютъ къ слѣдующимъ реакціямъ.

Прежде всего по отношенію ко всѣмъ тремъ веществамъ должно обратить вниманіе на запахъ, который для каждаго изъ нихъ такъ характеристиченъ, что едвали можетъ быть не замѣченъ. Затѣмъ всѣмъ тремъ свойственна *нейтральная реакція*, которая, впрочемъ, можетъ маскироваться въ дестиллатѣ какимъ либо постороннимъ тѣломъ.

§ 34. Хлороформъ ²⁾ безцвѣтенъ, отличается трудною растворимостью въ водѣ и растворимостью въ спиртѣ и эфирѣ. Запахъ его своеобразный, вкусъ сладковатый. Онъ кипитъ при 62° Ц., удѣльный вѣсъ его = 1,5. Будучи зажженъ, горитъ медленно; пламя окружено зеленоватою каймой.

¹⁾ Въ отношеніи алкоголя здѣсь можетъ быть рѣчь только о такомъ случаѣ, когда вслѣдствіе неумѣреннаго употребленія спиртныхъ напитковъ произошла внезапная смерть или принятый спиртъ имѣетъ такую крѣпость, что произвела смерть по своему дѣйствию на альбуминаты и т. д.

²⁾ Составленіе всѣхъ главѣйшихъ работъ относительно хлороформа, эфира и т. д. обнаружилъ Келлеръ въ 1869 и 1870 г. въ *Jahrbücher f. Med.*, т. 142, стр. 209; т. 143, стр. 303.

Пары его, пропускаемые вмѣстѣ съ водянымъ паромъ и воздухомъ чрезъ раскаленную, ѣдкую известь, вполне разлагаются, причемъ весь содержащійся въ немъ хлоръ присоединяется къ извести и можетъ быть обнаруженъ реакціей съ серебромъ, послѣ того какъ известь будетъ растворена въ чистой азотной кислотѣ. Шмидебергъ ¹⁾ предложилъ для изслѣдованія крови и количественнаго опредѣленія въ ней хлороформа слѣдующій приборъ.

«Открытая съ обоихъ концовъ трубка изъ трудноплавкаго стекла, длиною около 24—26 сант. и отъ 10 до 12 мм. въ просвѣтѣ, снабжена, на разстояніи 5—6 сант. отъ одного конца, пробкой изъ асбеста; средняя часть ея, на разстояніи 5—6 сант. отъ другаго конца, наполнена кусочками ѣдкой извести ²⁾, величиною отъ чечевичнаго зерна до половины гороховаго. Этотъ второй конецъ закрыть пробкой, черезъ отверстіе которой проходитъ серебрянная трубка, длиною въ 16—18 сант., толщиною въ 4 мм. и притомъ такъ, что часть ея, лежащая внутри стеклянной трубки, концемъ своимъ достигаетъ кусочковъ извести, такъ что отверстіе ея рыхло окружено послѣдними. Къ тому концу, который содержитъ асбестъ, придѣлана посредствомъ пробуравленной пробки короткая стеклянная трубка. Устроенная такимъ образомъ трубка для прокаливанія помѣщается серебрянной трубкой впередъ въ Либиховскую печь, а часть, содержащая известь, прикрывается двумя шпирмочками для того, чтобы позднѣе подверглась накаливанію. Для помѣщенія веществъ, изслѣдуемыхъ на хлороформъ, служить колба, величина которой должна сообразоваться съ количествомъ наливаемой въ нее жидкости, по которой, если изслѣдуемая жидкость есть кровь, должна, по крайней мѣрѣ, въ четыре или въ пять разъ превосходить объемъ послѣдней, такъ какъ иначе пѣна, производимая токомъ воздуха, могла бы, не смотря на пріемникъ, соединенный съ колбой, попадать въ трубку для накаливанія. Этотъ пріемникъ, состоящій изъ колбы, ёмкостью отъ 150 до 200 куб. сант., соединенъ съ

¹⁾ «Ueber die quantitative Bestimmung des Chloroforms im Blute». Inaugural-Dissert., Дерптъ, 1866, стр. 19, см. также Arch. f. Heilk. т. 8, стр. 273.

²⁾ Необходимая для этой цѣли известь должна быть приготовлена прокаливаніемъ чистой, свободной отъ хлора, углекислой извести (всего лучше, осажденной изъ чистой азотнокислой извести). Даже мраморъ недостаточно чистъ для этой цѣли.

серебряной трубкой и при перегонкѣ во всѣхъ случаяхъ долженъ оставаться при температурѣ отъ 65 до 70° Ц., что имѣетъ цѣлью сгущать въ немъ часть водяныхъ паровъ, когда перегонка производится при температурѣ кипѣнія воды, безъ одновременнаго сгущенія паровъ хлороформа. Изъ колѣнчатыхъ стеклянныхъ трубокъ, соединяющихъ отдѣльныя части прибора, одна, приводящая воздухъ, спускается до дна перегонной колбы, такъ что токъ воздуха, производимый газометромъ, соединеннымъ съ этой трубкой, проходитъ сквозь жидкость, находящуюся въ колбѣ, и затѣмъ черезъ трубку, оканчивающуюся нѣсколько ниже середины пріемника, переходитъ въ этотъ послѣдній, а отсюда уже попадаетъ въ трубку для прокаливанія, гдѣ уносимые вмѣстѣ съ нимъ пары хлороформа подвергаются разложенію.

Количество полученнаго вышеописаннымъ способомъ хлористаго серебра, даетъ возможность заключать о количествѣ разложеннаго хлороформа. 143,5 частей хлористаго серебра соответствуютъ 355,5 частямъ хлороформа.

Только-что описанный способъ опредѣленія хлороформа гораздо вѣрнѣе описанныхъ ранѣе способовъ Лаллемана, Перрена и Дюруа ¹⁾.

§ 35. Если бы пришлось производить опредѣленіе *хлористаго элаила* (хлористый этиленъ, *liquor hollandicus*) и хлористаго этилидена или такъ называемаго *Аранова эфира* (*aether anaestheticus Aran*), которые оба иногда употребляются, какъ анестезирующія средства, то способъ отдѣленія ихъ былъ-бы сходенъ со способомъ, указаннымъ для хлороформа. Хотя эти вещества, по внѣшнимъ своимъ свойствамъ, въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ сходны съ хлороформомъ, но они отличаются отъ него и различаются между собою по слѣдующимъ свойствамъ. Хлористый элаилъ кипитъ при 85°, Арановъ эфиръ при 110° Ц. Далѣе, при кипяченіи съ спиртовымъ калийнымъ щелокомъ оба они разлагаются, чего не бываетъ съ хлороформомъ (хлористый элаилъ развиваетъ при этомъ этиленный газъ). Какъ продуктъ разрушенія является при этомъ хлористый калий, присутствіе котораго въ спиртовой жидкости можетъ быть доказано азотнокислымъ серебромъ. Хотя *хлористый этилиденъ* кипитъ также при

¹⁾ См. Du rôle de l'alcool et des anesthésiques dans l'organisme. Recherches expérimentales, Paris, 1860.

60—62° и трудно разлагается спиртовым раствором калийного щелока, но онъ не даетъ (также, какъ и хлористый элайтъ) столь характеристичной изонитрильной реакціи хлороформа.

Послѣдняя состоитъ въ томъ, что нѣсколько капель изслѣдуемой на хлороформъ жидкости слегка нагрѣвають съ небольшимъ количествомъ анилина и спиртоваго натроннаго щелока. Появляется запахъ изонитрила, который легко узнается всякимъ, кто хотя разъ его ощущалъ. Реакцію эту раздѣляютъ съ хлороформомъ—бромомъ, іодомъ и хлоралъ.

Если удастся получить хотя нѣсколько капель одного изъ четырехъ анестезирующихъ средствъ, то часть этого вещества можетъ быть представлена, какъ *corpus delicti*.

§ 36. Было утверждаемо, что *хлоралъ-гидратъ* въ крови также переходитъ въ хлороформъ. Еслибы это было такъ, то судебному химику могъ-бы быть предложенъ вопросъ, поступилъ-ли въ тѣло найденный хлороформъ въ чистомъ видѣ или въ видѣ хлорала. Руководясь теоретическими соображеніями, я и ранѣе расположенъ былъ не признавать такого перехода, а опыты, произведенные между тѣмъ въ лабораторіи ¹⁾ Альмена утвердили меня въ этомъ мнѣніи. Щелочность крови никогда не можетъ быть столь значительна, чтобы при господствующей въ ней температурѣ могъ произойти упомянутый переходъ, и, дѣйствительно, при перегонкѣ, съ прибавленіемъ разведенной сѣрной кислоты, не образуется хлороформа. Напротивъ, при перегонкѣ, съ прибавленіемъ натроннаго гидрата, хлоралъ переходитъ въ хлороформъ. Это послѣднее обстоятельство указываетъ намъ путь, по которому мы должны слѣдовать при разрѣшеніи вопроса о томъ, находится ли хлоралъ въ крови или въ содержимомъ желудка отравленнаго. Сначала убѣждаются, что перегонка подкисленнаго объекта не даетъ хлороформа, и затѣмъ перегоняютъ смѣсь вторично, сдѣлавъ ее щелочною.

Хлоралъ имѣетъ свойство отчасти улетучиваться вмѣстѣ съ водяными парами (§ 31), онъ можетъ быть извлекаемъ изъ водныхъ растворовъ петрольнымъ или обыкновеннымъ эфиромъ и, при выпариваніи растворовъ его въ этихъ жидкостяхъ, остается иногда кристаллизованнымъ. Кристаллическій остатокъ окрашивается, если хлоралъ не былъ совсѣмъ чистъ, отъ прибавленія

¹⁾ Upsala Läkarefär. Förband. Jg. 1871.

эфирного масла перечной мяты, въ фиолетовый цвѣтъ; отъ дѣйствія не очень разведеннаго натроннаго щелока онъ тотчасъ разлагается на муравьино-кислый натръ и хлороформъ, изъ которыхъ первый можетъ быть узнать по реакціямъ съ азотно-кислымъ серебромъ и хлористымъ желѣзомъ (§ 577). Такъ какъ разложеніе натроннымъ щелокомъ нормальной концентраціи (§ 538) совершается точно и почти мгновенно, то, по В. Мейеру и Гафтеру ¹⁾, по ходу разложенія можно количественно опредѣлить хлораль. Испытуемую жидкость обрабатываютъ избыткомъ щелока и опредѣляютъ избытокъ натра титрованіемъ. Одинъ куб. сант. нормальнаго щелочнаго раствора соответствуетъ 0,1655 грм. гидрата-хлорала. Если хлораль-гидратъ былъ отдѣленъ въ сопровожденіи какой-либо кислоты, то послѣдняя безъ вреда можетъ быть удалена чистой углекислой известью раньше титрованія.

Алкоголь, эфиръ, уксусный эфиръ, сѣрнистый углеродъ, бензинъ и т. д.

§ 37. Для опредѣленія алкоголя и эфира пользуются отношеніемъ этихъ жидкостей къ смѣси хромового кали съ сѣрною кислотой. Смѣсь эта при нагреваніи окрашивается даже тамъ, гдѣ они находятся въ небольшомъ количествѣ и съ большимъ содержаніемъ воды, въ яркій зеленый цвѣтъ. Но эта же самая реакція можетъ быть произведена и большимъ числомъ другихъ летучихъ органическихъ веществъ. Слѣдовательно, этотъ способъ испытанія можетъ тогда только имѣть значеніе, когда прежде производства опыта по запаху спирта или эфира, а также позднѣ по запаху альдегида или уксусной кислоты удастся получить несомнѣнные признаки присутствія одного изъ названныхъ веществъ. Тоже самое относится къ горючести обоихъ веществъ, изъ которыхъ спиртъ горитъ блѣднымъ, синимъ, не коптящимъ пламенемъ, а пламя эфира болѣе свѣтющееся и нѣсколько коптящее.

По Тэйлору ²⁾, помѣщенные въ стеклянную трубу волокна асбеста (предварительно прокаленные) смачиваются смѣсью

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1873, т. 6, стр. 600, $\frac{1}{10}$ нормальнымъ щелочнымъ растворомъ, даже и при нагреваніи, трудно производится полное разложеніе.

²⁾ «On Poisons», т. 2, стр. 642.

концентрированной сѣрной кислоты съ растворомъ кислаго хромокислаго кали, и затѣмъ черезъ трубу пропускаются пары отгоняемой спиртной жидкости. При этомъ должно замѣтить зеленое окрашиваніе соли окиси хрома и запахъ альдегида. Если бы въ изслѣдуемомъ объектѣ находился *сѣроводородъ* и произвести подобное-же возстановленіе хромовой кислоты, то его можно было бы обнаружить тѣмъ, что обработать порцію дестиллата (неприходившаго въ соприкосновеніе съ хромовой смѣсью) небольшимъ количествомъ фѣдкаго кали, и смѣсь влить въ разведенный растворъ нитропруссиднаго натрія. Тогда должна обнаружиться нижеописанная реакція растворимыхъ сѣрнистыхъ соединенийъ на этотъ реактивъ.

Нѣкоторая часть содержащаго спиртъ дестиллата (§ 33) можетъ быть собрана отдѣльно и помѣщена подъ стеклянный колоколъ, въ присутствіи чистой платиновой черни, и здѣсь постепенно разовьется запахъ альдегида или уксусной кислоты. Эта же реакція можетъ быть примѣнена тамъ, гдѣ желаютъ рѣшить, содержитъ ли испытуемое жирное масло алкоголь. Для опредѣленія малѣйшихъ количествъ алкоголя, особенно въ крови или въ органахъ человеческого тѣла, Бухгеймъ ¹⁾ рекомендуетъ слѣдующій способъ. Измельченная часть тѣла помѣщается въ тубулярную реторту, наполняемую не болѣе, какъ на половину; если реакція объекта кислая, то прибавленіемъ необходимаго количества разведеннаго калийнаго щелока достигаютъ совершенно нейтральной реакціи. Реторта помѣщается на водяной банѣ или въ банѣ хлористымъ кальціемъ такимъ образомъ, чтобы шейка ея была наклонена немного; послѣдняя должна быть сръзана на столько, чтобы въ нее вдвигалась лодочка изъ платины или фарфора (подобная тѣмъ, какія употребляются при элементарномъ органическомъ анализѣ). Въ лодочку помѣщается нѣсколько платиновой черни; на каждомъ концѣ ея укрѣпляется по смоченному водю кусочку синей лакмусовой бумаги, такъ чтобы конецъ его касался платиновой черни; вся лодочка вдвигается до того мѣста, гдѣ шейка реторты переходитъ въ ея расширеніе. Тогда нагреваютъ водяную баню или баню съ хлористымъ кальціемъ посредствомъ подставленной лампы. Лишь только въ шейкѣ реторты

¹⁾ Chem. Centr., 1854, стр. 428. См. также «De demonstratione spiritus vini in corpus ingesti.» Dissert. inaug. Е. Штрауха, Дерптъ, 1852.

появятся первые капли жидкости, спиртъ, если онъ находится, достигаетъ шейки и здѣсь окисляется платиновой чернью въ альдегидъ и уксусную кислоту. Тогда лакмусовая бумага, находящаяся по ту сторону лодочки, должна краснѣть; таже, которая находится ближе къ ретортѣ, должна оставаться неизмѣненной. Если при этомъ удастся получить хотя нѣсколько капель жидкости, содержащей уксусную кислоту, промываніемъ платиновой черни водою, то недолжно пренебрегать и слѣдующимъ опытомъ. Нейтрализируютъ растворъ щелочимъ кали и осторожно высушиваютъ его съ прибавленіемъ нѣсколькихъ зернушекъ мышьяковистой кислоты. Сухой остатокъ нагреваютъ въ стеклянной трубкѣ (см. мышьякъ § 360), стараясь подмѣтить запахъ какадила, который обнаруживается даже и при весьма ничтожномъ количествѣ уксусной кислоты.

Пробы съ хромовой смѣсью, а также съ платиновой чернью удаются и при отсутствіи алкоголя, если въ объектѣ находится хотя небольшое количество ээира, и потому имѣютъ лишь условное значеніе.

Весьма чувствительная реакція есть реакція, предложенная Либенемъ *іодоформная проба* ¹⁾. Дестиллатъ, въ которомъ находятся только слѣды алкоголя, будучи обработанъ небольшимъ количествомъ калинаго щелока и такимъ количествомъ іода, чтобы жидкость окрасилась въ желтобурый цвѣтъ, даетъ въ короткое время желтый кристаллическій осадокъ, который подъ микроскопомъ оказывается состоящимъ изъ болѣе или менѣе хорошо развитыхъ гексагональных табличекъ. Если въ чемъ можно упрекнуть эту реакцію, такъ это во первыхъ въ чрезмѣрной чувствительности и во вторыхъ въ томъ, что она обнаруживается и при нѣкоторыхъ другихъ веществахъ. Даже въ такихъ соединеніяхъ, которыя въ чистомъ состояніи не даютъ іодоформа, какъ, напримеръ, ээиръ, достаточно только ничтожной примѣси алкоголя (а гдѣ можно купить ээиръ безъ этой примѣси?), чтобы вызвать эту реакцію. Либенъ обращаетъ вниманіе на то, что онъ получилъ эту реакцію въ дестиллатѣ мочи, свободной отъ алкоголя. Мнѣ не удавалось получить ее въ дестиллатѣ нормальной человѣческой крови; гораздо чаще она получалось съ кровью, взятой изъ

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Suppl.-Bd. 7, стр. 218 и 377.

человѣческаго трупа, когда извѣстно было, что передъ смертью употреблялся спиртъ.

Другую пробу описалъ недавно Бертело. Жидкости съ небольшимъ содержаніемъ алкоголя быстро разлагаютъ хлористый бензоилъ, обращая его въ бензойнокислый этилъ. Послѣдній не разлагается калийнымъ щелокомъ, который разлагаетъ, напротивъ, избытокъ хлористаго бензоила. Запахъ бензойнокислаго этила явственно замѣчается при разведеніи 1:100, а слабо замѣтенъ даже и при 1:1000.

§ 38. Если алкоголь и эфиръ предполагается въ большихъ количествахъ, то слѣдуетъ первый, богатый водою дестиллятъ, приводить посредствомъ хлористаго кальція въ болѣе концентрированное состояніе для представленія въ такомъ видѣ судебной власти.

§ 39. *Алкоголь* есть безцвѣтная жидкость извѣстнаго вкуса и запаха, которая при сильнѣйшемъ охлажденіи только густѣетъ, но не отвердѣваетъ; съ водою онъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ, при чемъ замѣчается сжатіе. Подобно водѣ, онъ имѣетъ значительную растворяющую способность для многихъ веществъ. Удельный вѣсъ безводнаго алкоголя при 20° = 0,791. Точка кипѣнія его = 78,41 (при 760 мм.). Удельный вѣсъ пара = 1,613. О горѣніи, окисленіи хромовой кислотой и кислородомъ въ присутствіи платиновой черни было говорено уже выше.

Если алкоголь наливать по каплямъ на сухую хромовую кислоту, то онъ воспламеняется, при чемъ послѣдняя возстановляется въ окись хрома.

Разведенный водный растворъ алкоголя даетъ съ хлорноватистокислыми солями (хлорная известь) хлороформъ. Концентрированная сѣрная кислота превращаетъ, смотря по тому, находится ли она въ меньшей (9 ч. кислоты на 5 ч. алкоголя) или болѣе (4 и 1) пропорціи, или въ эфиръ, или въ маслородный газъ. Осміевая кислота возстановляется алкоголемъ. Калий и натрій растворяются въ немъ съ освобожденіемъ водорода, при чемъ получается въ началѣ безцвѣтная кристаллическая масса (алкоголятъ соответственнаго металла), которая вскорѣ бурѣетъ. Ёдкое кали и сѣрнистый углеродъ, будучи растворены въ спиртѣ, даютъ кристаллическое ксантогеновокислое кали (см. § 42).

Эфиръ тоже представляетъ прозрачную, какъ вода, весьма подвижную жидкость. Запахъ и вкусъ его извѣстны. Абсолютный эфиръ также не былъ еще полученъ въ плотномъ видѣ; содержащій же воду кристаллизуется при температурѣ около -31° Ц. Удельный вѣсъ = 0,7155 (при 20°). Точка кипѣнія (при 760 мм.) = 35,66° Ц. Удельный вѣсъ пара = 2,58. Эфиръ растворяетъ въ 9 ч. воды и самъ растворяетъ 1/30 ч. послѣдней. Со спиртомъ онъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ.

§ 40. Легучесть обонхъ соединений и трудность получения небольшихъ количествъ ихъ въ совершенно чистомъ видѣ дѣлаютъ невозможнымъ *количественное ихъ опредѣленіе*. Самое большее, если по удѣльному вѣсу воднаго дистиллата можно дѣлать заключеніе о количествѣ находящагося въ немъ спирта.

§ 41. Для разрѣшенія вопроса, не привяты ли были спиртъ, найденный въ трунѣ, въ столь концентрированномъ видѣ, что тѣмъ самымъ могъ причинить смерть, преимущественно обращаютъ вниманіе на свойства слизистыхъ оболочекъ пищеваго желудка, такъ какъ здѣсь могутъ находиться признаки, доказывающіе свертываніе тканей (сморщиваніе эпителіа) подѣ влияніемъ вѣрпакаго спирта.

Если алкоголь найденъ гдѣ-либо въ тѣлѣ, то является вопросъ, не могъ-ли онъ развиваться впоследствии въ изслѣдуемомъ объектѣ изъ другихъ находившихся въ немъ веществъ (сахара и т. д.). Возможность такого происхожденія спирта не можетъ быть отрицаема для остатковъ пищи, рвоты и т. д. Но доказать это можетъ быть весьма трудно. Если и полагали, что въ случаѣ дѣйствительно наступившаго спиртоваго броженія можно указать на развивающуюся вмѣстѣ съ алкоголемъ углекислоту и на дрожжевыя клѣточки, находящіяся въ изслѣдуемомъ объектѣ, то съ другой стороны должно замѣтить, что развитіе углекислоты и образованіе организмовъ, иногда весьма сходныхъ съ дрожжевыми грибами, одинаково свойственны и другимъ процессамъ броженія.

Является ли развитіе спирта при гніеніи, наступающемъ послѣ смерти въ отдѣльныхъ органахъ животнаго тѣла, вслѣдствіе нормальныхъ или ненормальныхъ условій, это, какъ кажется, еще нерѣшено окончательно. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ (въ мочѣ) развитіе алкоголя едва-ли можетъ быть отрицаемо.

§ 42. При перегонкѣ въ той формѣ, какъ она употребляется для открытія алкоголя и эфира, могутъ быть изолируемы и нѣкоторыя другія летучія вещества, на примѣръ, *бензинъ* и *петроль-ный эфиръ*, а также *уксусный эфиръ* (aether aceticus, naphtha aceti), дажѣ *сернистый углеродъ* (carboneum sulfuratum, alcohol sulfuris), *метилловый спиртъ*, spiritus nitrico- et muriatico-aethereus, *амилнитритъ* и т. д.

Относительно бензина здесь должно сказать, что хотя некоторые и утверждали, будто он вреден для здоровья, но с другой стороны имеются многочисленные наблюдения, по которым даже относительно большие приемы этого вещества переносятся без вреда или производят только временные расстройства (см. напр. Mosler's Helminthologische Studien, 1864, стр. 69, и Berliner klin. Wochenschr., 1864, стр. 317, также Perrin в L'Union méd. 1861, стр. 92, и Parrenheim's Handbuch der Sanitätspolizei, Suppl., 1864, стр. 272). Если пришлось бы определять бензин, то подлежащий объект должен подвергнуться перегонке (на водяной бане). Бензин, если он действительно находится, должен переходить в дистиллят в виде безцветной, нерастворимой в воде и плавающей на ней жидкости, с особым характерным запахом. Отделенный от воды помощью бюретки и обработанный дымящейся азотной кислотой, он должен переходить в нитробензин, отличающийся своим запахом, сходным с запахом горьких миндалей. При разведении красноватобурой смесью воды, нитробензин должен падать на дно в виде желтоватой маслянистой жидкости. По последней реакции бензин может быть отличен от *петрольного эфир*—легче кипящей составной части петроля, с которой он в остальных свойствах легко может быть смешан. Впрочем, петрольный эфир не может растворять асфальта, растворимого в бензине. Бензин кипит при 80—81° Ц., петрольный же эфир начинает кипеть раньше.

Уксусный эфир отличается освежающим запахом плодов. Он безцветен, подвижен, имеет нейтральную реакцию. Уд. вѣсь=0,90. Точка кипения=74° Ц. Нагреванием в течение нескольких часов с баритовой водой в закрытом сосуде он разлагается на алкоголь и уксуснокислый барит. Послѣдняя соль, будучи высушена и нагрѣта с небольшим количеством мышьяковистой кислоты, должна развивать зловонный запах какадила. Уксусный эфир растворим приблизительно в 10 объемах воды; со спиртом смешивается во всех пропорциях.

Сирнистый углерод представляет безцветную, сильно преломляющую свет, жидкость, неприятного запаха (похожего на запах рѣдки) и сладковатого вкуса. При действии света он медленно разлагается, причем выделяется сера, растворяющаяся в нерастворившейся части. В воде он трудно растворим, со спиртом смешивается. Растворяет многие вещества. Уд. вѣсь=1,293 (при 0°). Точка кипения=47° Ц. Спиртный раствор свинцового сахара он окрашивает в черный цвет. В эфирном растворе триэтилфосфин производит выделение красного кристаллического осадка. Последняя реакция заслуживает внимания там, где сирнистый углерод должен быть определен в газовой смеси, напр., в воздухе каучуковых фабрик. Если смешать сирнистый углерод со спиртным раствором йода кали, то происходит ксантогеновокислос кали (§ 39), раствор которого, слегка подкисленный уксусной кислотой, дает с медным купоросом золотисто-желтый осадок. Вода разлагает его при 140—160° на сероводород и углекислоту. Будучи зажжен, он сгорает в углекислоту и сирнистую кислоту.

§ 43. Если отравление алкоголем доказано, то может возникнуть вопрос, не содержала ли употребленная спиртовая жидкость каких-либо *посторонних веществ*, которыми должна

быть приписана часть смертельнаго дѣйствія, или даже главная роль.

Такого рода постороннія вещества могутъ находиться отчасти отъ недостаточной очистки спиртовой жидкости (сивушное масло); отчасти они могутъ быть примѣшаны съ цѣлю обмана (метиловый спиртъ); отчасти, наконецъ, они могутъ принадлежать къ тѣмъ веществамъ, которыя примѣшиваются къ спиртнымъ напиткамъ съ цѣлю придать имъ опредѣленный видъ, опредѣленный вкусъ, или извѣстное дѣйствіе. Къ разряду этихъ примѣсей принадлежатъ краски, употребляемыя для подкрашиванія ликеровъ, эфирныя масла и родственныя имъ вещества и, наконецъ, сюда же относятся нѣкоторыя горькія лѣкарственныя вещества, какъ, наприм., сабуръ, лиственничный труть, мирра и т. д., на присутствіе которыхъ въ нѣкоторыхъ горькихъ водкахъ обращено было въ недавнее время вниманіе администраціи.

§ 44. *Сивушные примѣси*, присоединяющіеся къ спирту отъ того сыраго матеріала, изъ котораго онъ готовится, трудно опредѣляются химически даже и тамъ, гдѣ для изслѣдованія имѣется большое количество спиртной жидкости. Правда, часто уже запахъ несомнѣнно говоритъ за присутствіе посторонняго вещества въ испытуемой пробѣ, но послѣднее болѣею частию находится въ столь незначительномъ количествѣ, что не можетъ быть изолировано.

Всего легче удается опредѣленіе *картофельнаго сивушнаго масла* (амиловый спиртъ), такъ какъ послѣднее вслѣдствіе высокой температуры своего кипѣнія (132°) довольно легко можетъ быть отдѣлено отъ алкоголя. Кромѣ своего запаха, оно характеризуется способностію переходить при нагреваніи съ кислымъ хромовокислымъ кали и сѣрной кислотой въ бальдіановую кислоту. Послѣдняя при насыщеніи натромъ и при нагреваніи сухой соли съ алкоголемъ и сѣрной кислотой даетъ извѣстный запахъ малиноваго эфира.

Въ порціи алкоголя, полученной изъ трупа, химическое опредѣленіе сивушнаго масла невозможно по указаннымъ уже причинамъ. О нѣкоторыхъ изъ этихъ веществъ мы вообще слишкомъ мало знаемъ въ химическомъ отношеніи, чтобы опредѣлять ихъ химическія свойства; только для нѣкоторыхъ изъ находящихся въ торговлѣ сортовъ спиртныхъ жидкостей найдены такіа реак-

ціи, по которымъ съ нѣкоторой увѣренностью можно заключать объ ихъ присутствіи. Такъ, *спиртъ, приготовленный изъ картофеля или свекловицы* и неволяѣ очищенный отъ сивушнаго масла, краснѣетъ при смѣшиваніи трехъ его объемовъ съ однимъ объемомъ концентрированной сѣрной кислоты. Виноградный и хлѣбный спиртъ и чистый алкоголь остаются при этихъ условіяхъ безцвѣтными, или, при долговременномъ сохраненіи въ бочкахъ, окрашиваются въ буроватый цвѣтъ. Далѣе *настоящій ромъ* и *коньякъ* не должны терять своего аромата при смѣшиваніи десяти объемовъ ихъ съ тремя объемами концентрированной сѣрной кислоты, тогда какъ *поддельный ромъ* (Facongum) и т. д. утрачиваетъ свой ароматъ при подобномъ условіи.

Метиловый алкоголь.

§ 45. Для испытанія спирта на примѣсъ метиловаго алкоголя (древесный спиртъ) лучше всего слѣдующій способъ. Растворяютъ 1 $\frac{1}{4}$ грм. кислаго хромовокислаго кали въ 1 $\frac{1}{4}$ грм. воды, затѣмъ приливаютъ къ 30 каплямъ испытуемаго спирта 20 капель концентрированной сѣрной кислоты и смѣшиваютъ обѣ жидкости. По прошествіи 10 минутъ нейтрализуютъ смѣсь известью, фильтруютъ и къ фильтрату прибавляютъ уксуснокислаго свинца до тѣхъ поръ, пока еще появляется осадокъ. Отдѣливъ его фильтрованіемъ, выпариваютъ процѣженную жидкость до 7 $\frac{1}{2}$ грм. и нагреваютъ въ пробирномъ цилиндрѣ съ небольшимъ количествомъ уксусной кислоты и азотнокислаго серебра почти до кипѣнія. Если находился метиловый алкоголь, то въ началѣ реакціи должна образоваться муравейная кислота, которая въ свою очередь возстановитъ азотнокислую окись серебра. На стѣнкахъ цилиндра долженъ образоваться налетъ металлическаго серебра, который явственнo замѣчается по слитіи жидкости и послѣ промывки чистой водой. Проба эта иногда можетъ быть примѣнена и тамъ, гдѣ желаютъ рѣшить, есть ли жидкость, полученная при вышеописанныхъ опытахъ перегонкой частей тѣла, алкоголь или древесный спиртъ; ею по крайней мѣрѣ можетъ быть опредѣлено присутствіе древеснаго спирта, но не этиловаго алкоголя рядомъ съ древеснымъ ¹⁾. Другая проба состоитъ въ

¹⁾ См. Zeitschr. für Chem., Jahrg. 2, стр. 190; далѣе, Zeitschr. für anal. Chem., Jahrg. 4, стр. 240.

томъ, что къ испытываемому дестилляту прибавляютъ 2—3 капли весьма разведеннаго раствора сулемы или лучше на 2 грм. жидкости 8—9 капель слѣдующей смѣси: 0,972 грм. іодистой ртути и 1,62 грм. іодистаго калия, растворенныхъ въ 1 унціи воды и въ 1 унціи калийнаго щелока, а затѣмъ приливаютъ калийнаго щелока въ избытокъ. Образующійся въ началѣ осадокъ долженъ въ присутствіи древеснаго спирта растворяться при легкомъ подогрѣваніи; въ противномъ же случаѣ онъ не растворяется. Растворъ дѣлится на двѣ части: одна часть, будучи нагрѣта до кипѣнія, даетъ хлопчатый желтоватобѣлый осадокъ; другая часть, обработанная уксусной кислотой, даетъ осадокъ и безъ нагрѣванія ¹⁾).

Отличить чистый метиловый алкоголь отъ обыкновеннаго спирта по запаху довольно затруднительно. Но такъ какъ обыкновенно препаратъ этотъ находится въ торговлѣ нѣсколько нечистымъ, а именно содержитъ весьма дурно пахнущія примѣси, происходящія отъ приготовления его сухой перегонкой дерева, то этотъ продажный древесный спиртъ легко можетъ быть узнанъ. Онъ не даетъ іодоформной реакціи; она можетъ быть вызвана только примѣсью алкоголя, альдегида, ацетона и т. д.

Метиловый алкоголь кипитъ уже при 60—66° Ц., удѣльный вѣсъ его (при 0°) = 0,8142. Онъ безцвѣтенъ, съ водою, спиртомъ и эфиромъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ. Горитъ свѣтлымъ пламенемъ и, подобно этиловому алкоголю, даетъ съ баритомъ и хлористымъ кальціемъ кристаллическія соединения, а также растворяетъ калий и натрій, образуя съ ними алкоголаты.

Эфирныя масла.

§ 46. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ эксперту химику можетъ быть предложенъ вопросъ о томъ, не находится ли въ данномъ объектѣ какого-либо эфирнаго масла, тѣмъ болѣе, что нѣкоторые изъ этихъ веществъ (*oleum sabine*) нерѣдко употребляются съ преступною цѣлью, а другія даются, какъ лѣкарства или какъ противоядія (*oleum terebinthinae*).

Эта задача тоже разрѣшается иногда опытомъ съ перегонкой, которой подвергаютъ изслѣдуемый объектъ (при отравленіяхъ—содержимое желудка и кишечника). Изъ воднаго дестиллята эфирныя масла извлекаются взбалтываніемъ съ возможно легко кипящимъ петрольнымъ эфиромъ. Послѣдній, будучи собранъ и

¹⁾ См. Zeitschr. für anal. Chem., *ibid.* u. Jahrg. 3, стр. 504.

выпаренъ при комнатной температурѣ, оставляетъ масло, часто въ чрезвычайно чистомъ видѣ. Выпариваніе производится въ стеклянномъ сосудѣ съ параллельными стѣнками. Такимъ образомъ избѣгаются потери, которыя происходятъ отъ распространенія петрольных растворовъ по поверхности стекла вслѣдствіе прилипанія. Опытами со всѣми почти важнѣйшими маслами я убѣдился, что способъ этотъ весьма хорошъ. Должно только возможно точно подмѣтить моментъ, когда испарится послѣдняя часть петрольнаго эѳира, такъ какъ затѣмъ начинается улетучиваться и эѳирное масло (см. также § 161, III).

Различеніе отдѣльных эѳирныхъ маселъ въ большинствѣ случаевъ должно быть предоставлено чувству обонянія ¹⁾, такъ какъ химія мало можетъ помочь въ ихъ распознаваніи [о маслѣ горькихъ миндалей см. § 244. — Масло багульника (*ledum palustre*) становится съ сѣрной кислотой красноватобурымъ и фіолетовымъ, съ той-же кислотой и хлористымъ желѣзомъ даетъ фіолетовое окрашиваніе, а въ хлороформномъ растворѣ сообщаетъ смѣси зеленый цвѣтъ. Горчичное масло вызываетъ на кожѣ образованіе пузырей].

Если при отравленіи эѳирнымъ масломъ, можно достать мочу отравленнаго, то и ее подвергаютъ взбалтыванію съ петрольнымъ эѳиромъ, предварительно подкисливъ ее соляной кислотой и нагрѣвъ. Мнѣ нѣрѣдко удавалось, послѣ внутренняго употребленія эѳирнаго масла, въ полученномъ такимъ образомъ остаткѣ, извлеченномъ изъ мочи, замѣчать, особенно при нагрѣваніи, характеристическій запахъ употребленнаго масла ²⁾.

Если удалось изолировать нѣсколько капель эѳирнаго масла, то часть его можетъ быть представлена, какъ *corpus delicti*.

§ 47. Эѳирны масла могутъ попадать въ изслѣдуемый объектъ или въ чистомъ видѣ, или вмѣстѣ съ тѣми естественными

¹⁾ Классификацію эѳирныхъ маселъ по дѣйствию ихъ на обоняніе предложилъ Лудвигъ въ *Arch. f. Pharm.*, т. 197, стр. 225.

²⁾ Фиалковый запахъ, приобретаемый мочою, послѣ внутренняго употребленія терпентинаго масла, часто при нагрѣваніи мочи съ нѣкоторымъ количествомъ соляной кислоты, снова уступаетъ мѣсто обыкновенному запаху терпентинаго масла. — Масло горькихъ миндалей находится въ мочѣ послѣ внутренняго употребленія въ видѣ глишуровой кислоты. При употребленіи значительныхъ количествъ коричнаго, гвоздичнаго и анисоваго маселъ въ мочѣ также можно ожидать найти глишуровую кислоту или какое-либо родствоющее ей соединеніе.

тѣлами, въ составъ которыхъ они входятъ. Послѣ открытія эфирнаго масла въ объектѣ (въ содержимомъ желудка или кишекъ) должно постараться отыскать и остатки послѣднихъ (*herba sabinae*, *baccae juniperi*, плоды зонтичныхъ растений — укропа, аниса, тмина, *sem. coriandri*, *sem. phellandrii* и т. д.).

Если произошло отравленіе какимъ-либо эфирнымъ масломъ, то слизистую оболочку желудка находятъ иногда покрытою многочисленными кровянистыми пузырями различной величины. У лицъ, отравившихся масломъ козачьяго можжевельника, часто находили воспаленіе кишекъ. Случай, въ которомъ изъ содержимаго кишекъ было изолировано масло козачьяго можжевельника, описанъ у Тардѣ-Руссена.

§ 48. Наконецъ, здѣсь должно упомянуть еще о *камфорѣ*, какъ о веществѣ, которое иногда можно встрѣтить при изслѣдованіяхъ на іды. Съ эфирными маслами она сходна по своей летучести, вслѣдствіе которой могла бы быть также отдѣляема перегонкой, дагѣ по трудной растворимости въ водѣ и легкой растворимости въ спиртѣ и *эоифѣ*. Характеризуется она тѣмъ, что при обыкновенной температурѣ представляетъ твердое тѣло, а также и запахомъ. Впрочемъ, и тутъ должны быть производимы контрольные опыты съ чистой камфорой. Наконецъ, должно имѣть въ виду, не была ли камфора назначена не задолго до смерти, какъ лѣкарство (см. также §§ 31 и 161).

Прибавленіе I.

§ 49. Здѣсь уместно будетъ сказать нѣсколько словъ о томъ пути, которому мы должны слѣдовать для открытія нѣкоторыхъ *жирныхъ маселъ*, напр., *ol. crotonis*, *ol. ricini* и т. д. Известно, что встрѣчались отравленія этими маслами или заключающими ихъ сѣменами. Замѣчу при этомъ, что и сѣмена клещевины въ относительно небольшихъ дозахъ дѣйствуютъ весьма вредно ¹⁾.

Уже, описывая предварительныя пробы, я замѣтилъ, что въ кишкахъ должно искать остатковъ такихъ сѣмянъ и обращать вниманіе на болѣе обильное, чѣмъ нормальное, нахожденіе жира. Последнее относится и къ каловымъ массамъ, когда онѣ имѣются

¹⁾ См. *Pouzé de l'Aulnoit* въ *Arch. gén. de méd.* 1869, стр. 284. *Pécho-lier* въ *Journ. de chim. méd.* 1869, стр. 119. *Little* въ *Medical Times*, 1870, may 28.

въ нашемъ распоряженіи. Для изолированія жира должно высушить изслѣдуемый объектъ, и затѣмъ обработать его многократно очищеннымъ петрольнымъ эфиромъ или обыкновеннымъ эфиромъ. Последнія вещества, растворяя жиры, оставляютъ ихъ при выпариваніи. Однако, опредѣлить по жирному остатку, происходитъ ли онъ отъ кротоноваго или клещевиннаго масла, весьма затруднительно, по отсутствію характеристическихъ химическихъ реакцій. Остается рѣшить вопросъ физиологическимъ опытомъ.

Прибавленіе II.

Нитроглицеринъ.

§ 50. Съ тѣхъ поръ какъ нитроглицеринъ ¹⁾ получилъ примѣненіе въ технику, какъ взрывчатое вещество (взрывчатое масло Нобеля), онъ также заслуживаетъ нѣкотораго вниманія и съ нашей стороны. Онъ представляетъ, какъ извѣстно, получаемое помощію азотной кислоты производное глицерина, эмпирическая формула котораго допускаетъ предположеніе, что это есть глицеринъ, въ которомъ 3 атома водорода замѣщены радикаломъ азотной кислоты.

§ 51. Ядовитыя свойства нитроглицерина были подтверждены Пеликаномъ, Демме, Онесумомъ, Альберсомъ и др. Эйленбергъ оспаривалъ это мнѣніе въ томъ смыслѣ, что чистый нитроглицеринъ безвреденъ, но что въ препаратѣ, находящемся въ торговлѣ, всегда находятся ядовитыя примѣси, которыя до сихъ поръ не могли еще быть изолированы. Позднѣйшая работа Бербера ²⁾ снова подтверждаетъ ядовитыя свойства самаго нитроглицерина, но допускаетъ предположеніе, что они уменьшаются при долгомъ сохраненіи препарата. Первое отравленіе челоуѣка нитроглицериномъ описалъ Гусманнъ ³⁾.

¹⁾ Для медицинскихъ цѣлей употребляется подъ именемъ глицерина. Въ настоящее время для разрывныхъ работъ служатъ болѣею частью смеси его съ кварцевымъ пескомъ или кварцевой паклей (динамитъ).

²⁾ Deutsche Klinik, 1866, № 49, и 1867, № 40.

³⁾ Ibid. 1867, № 18 и 19. Другіе случаи отравленія сообщены: Гонертсомъ, Ibid. 1867, № 9, и Нистрёмомъ, Upsala Läkareförenings Förhandling, т. 2, стр. 232. См. также статью Нантеля въ Memorb., т. 7, стр. 153. Вся литература этого предмета до 1868 года собрана Гусманномъ въ Jahrb. f. Med.

§ 52. Для *открытія* нитроглицерина въ различныхъ смѣсахъ можетъ служить растворимость его въ крѣпкомъ спиртѣ. Если изслѣдуемый объектъ настаивать съ такимъ количествомъ абсолютнаго алкоголя, чтобы смѣсь имѣла по крайней мѣрѣ 95% по Траллесу, то нитроглицеринъ переходитъ въ эту смѣсь. Присутствіе свободныхъ оснований и восстанавливающихъ веществъ (напр. сероводорода) дѣйствуетъ при этомъ вредно, такъ какъ нитроглицеринъ обращается въ глицеринъ. Смѣсь можно слегка подкислить серной кислотой; затѣмъ послѣ 24 часоваго настаиванія отфильтровать спиртный растворъ при 40—50° и отогнать спиртъ на водяной банѣ, такъ чтобы въ ретортѣ осталось около $\frac{1}{6}$ части жидкости. Остатокъ отъ перегонки взбалтываютъ съ эфиромъ, при чемъ нитроглицеринъ получается въ эфирномъ растворѣ. Послѣдній, будучи выпаренъ при обыкновенной комнатной температурѣ, оставляетъ нитроглицеринъ въ видѣ маслянистой, безцвѣтной или желтоватой массы. Иногда можно бы обрабатывать изслѣдуемый объектъ и прямо эфиромъ. Это растворяющее средство употребляемо было Гузманомъ и Нистрёмомъ для открытія нитроглицерина въ различныхъ органахъ. Нистрёмъ предпочитаетъ, однако, въ случаѣ присутствія большого количества жира обработку метиловымъ алкоголемъ. Изъ раствора въ послѣдней жидкости (или въ обыкновенномъ спиртѣ) ядъ можно снова выдѣлить прибавленіемъ воды. Верберъ употреблялъ, какъ растворяющее средство, хлороформъ, который, однако, подобно эфиру, извлекаетъ и жирныя вещества.

§ 53. Капля нитроглицерина, помѣщенная на желѣзной пластинкѣ и подвергнутая удару молотка или нагрѣтая въ платиновой ложечкѣ, взрываетъ съ большою силой. Тоже самое происходитъ, если нагрѣвать нѣкоторое количество нитроглицерина въ волосной трубчкѣ. Какъ нитросоединеніе (или нитратъ) онъ можетъ быть узнанъ также и по красному окрашиванію, которое онъ сообщаетъ анилину или бруцину въ присутствіи концентрированной серной кислоты. Нитроглицеринъ долженъ быть нерастворимъ въ водѣ и разведенномъ спиртѣ, растворимъ въ спиртѣ, имѣющемъ крѣпость не менѣе 95°, въ эфирѣ, въ амиловомъ и метиловомъ спиртѣ, а также въ хлороформѣ, долженъ имѣть вкусъ сладковатый и пряный. Сероводородная вода, при долговременномъ дѣйствіи въ теплотѣ, должна превращать его въ глице-

ринъ, который при осторожномъ выпариваніи водянистой жидкости остается въ видѣ сиропообразной сладковатой жидкости, растворимой въ спиртѣ и развивающей при нагрѣваніи съ сухимъ кислымъ сѣрновислымъ кали извѣстный запахъ акролеина. Кипяченіе съ калийнымъ щелокомъ разлагаетъ его, причемъ происходитъ азотнокислосое кали.

§ 54. Прежде всего, при отравленіяхъ нитроглицериномъ, его должно отыскивать въ содержимомъ желудка и кишекъ, а также во рвотѣ, если она есть. Иногда онъ замѣчается въ этомъ содержимомъ въ видѣ маслянистыхъ капель, которыя въ нѣкоторыхъ случаяхъ могутъ быть отдѣлены даже механически. Верберу удалось сдѣлать это въ желудкѣ даже при наступившемъ гніеніи трупа. Во всякомъ случаѣ онъ всасывается довольно медленно. Вообще же мы не знаемъ тѣхъ измѣненій, которыя нитроглицеринъ производитъ въ тѣлѣ. Въ мочѣ, крови и печени Верберъ тщательно искалъ его.

Нитробензинъ.

§ 55. Нитробензинъ (Мирбановая эссенція) заслуживаетъ вниманія, какъ матеріалъ, служащій для полученія анилина и для приготовленія изъ него анилиновыхъ красокъ, т. е., какъ вещество, которое готовится и запасается въ большихъ количествахъ въ заведеніяхъ, фабрикующихъ анилиновыя краски. Далѣе, должно указать на его употребленіе, какъ суррогата масла горькихъ миндалей, въ парфюмеріи, особенно же въ кондитерскомъ искусствѣ и при приготовленіи ликёровъ.

§ 56. Случаи, въ которыхъ наблюдалось смертельное отравленіе людей *нитробензиномъ*, сообщаетъ Летеби ¹⁾. Смерть наступала, какъ въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ человекъ долгое время находился въ атмосферѣ, насыщенной нитробензиномъ, такъ и въ тѣхъ, гдѣ послѣдній попадалъ по ошибкѣ въ довольно большомъ количествѣ въ ротъ или кишечный каналъ. Рядъ опытовъ надъ отравленіемъ животныхъ, а также опыты, произведенные другими

¹⁾ Med. chir. Review, 1863, см. Wittstein'a Vjschr. für pract. Pharm., т. 13, стр. 362, далѣе Schenk'a и Müller'a въ Vjschr. für gerichtl. Med. (N. F.), т. 4, стр. 327, Kreuser'a въ Med. Corresp.-Blatt f. Württemberg, т. 37, № 26, Riefkohl'a въ Deutsche Klinik, 1868, № 18, стр. 169. Arch. f. Pharm., т. 2, (3 R.), стр. 167 (1873).

экспериментаторами на себя, сообщает Бергманн¹⁾). Изъ явлений, замѣчаемыхъ при отравленіи нитробензиномъ, здѣсь должно указать на сильное общее угнетеніе, головокруженіе, коматозное состояніе и на спячку, постепенно переходящую въ смерть. Слизистыя оболочки желудка и кишекъ болѣею частію находятся блѣдными; легкія часто покрыты подплевральными кровоизліяніями, пазухи твердой мозговой оболочки переполнены кровью, кровь и моча издаютъ запахъ нитробензина, замѣчаемый передъ смертію и въ выдыхаемомъ воздухѣ. Въ содержимомъ желудка и кишекъ, въ большинствѣ случаевъ, даже и спустя нѣсколько дней послѣ смерти, находятся еще остатки неразложившагося яда, которые можно сдѣлать замѣтными при обмываніи стѣнокъ желудка водою въ видѣ нерастворимыхъ въ послѣдней и тонущихъ маслянистыхъ капель, которыя можно собрать взбалтываніемъ съ эфиромъ. Такъ какъ извѣстно, что всасываніе нитробензина можетъ происходить лишь весьма медленно, то этимъ уже можетъ быть объяснено обнаруженіе вреднаго дѣйствія его иногда только по прошествіи нѣсколькихъ дней.

§ 57. Летеби пытается объяснить *дѣйствіе* нитробензина превращеніемъ его въ анилинъ, что легко можетъ быть достигнуто внѣ тѣла помощію восстанавливающихъ веществъ. Онъ утверждаетъ, что получалъ слѣды анилина изъ головного мозга и мочи, а иногда также изъ желудка и печени отравленныхъ животныхъ. Гутманнъ и Бергманнъ оспариваютъ это мнѣніе; имъ кажется невѣроятнымъ, чтобы подобное восстановление происходило въ крови, и, кромѣ того, имъ не удалось найти анилина въ мочѣ. Хотя я также долженъ сказать, что подобное превращеніе нитробензина въ анилинъ среди кровяного потока невѣроятно, но я не могу оспаривать возможности названнаго превращенія въ кишечномъ каналѣ, такъ что, кромѣ неразложившагося нитробензина, присутствіе котораго въ крови несомнѣнно, можетъ всосаться также и нѣкоторое количество анилина или его солей. Хотя послѣднія вещества и будутъ всегда находиться въ столь ничтожномъ количествѣ, что присутствіемъ ихъ не могутъ быть объяснены явленія отравленія, но во всякомъ случаѣ, я пола-

¹⁾ Prager med. Vierteljahrsschrift, 1866, стр. 169. См. также статью Гутманна въ Arch. f. Anat. u. Physiol., 1866, стр. 214.

гаю, что судебный химик долженъ имѣть въ виду возможность встрѣтить ихъ въ крови, въ содержимомъ желудка или въ мочѣ.

§ 58. *Открытіе* нитробензина въ различного рода смѣсяхъ не особенно трудно; характеристическій запахъ и трудная растворимость въ водѣ обнаруживаютъ уже присутствіе относительно малыхъ количествъ этого вещества. При дробной перегонкѣ изслѣдуемаго объекта съ прибавленіемъ такого количества разведенной сѣрной кислоты ¹⁾, чтобы смѣсь имѣла явственно кислую реакцію, вода переходитъ въ дистиллатъ вмѣстѣ съ нитробензиномъ. Такая перегонка рекомендуется особенно въ тѣхъ случаяхъ, когда ожидаемое количество яда такъ мало, что отдѣленіе его вышеописаннымъ механическимъ путемъ невозможно. Перегонка совершается на водяной банѣ съ хлористымъ кальціемъ. По окончаніи перегонки нитробензинъ получается смѣшаннымъ съ водою. Чтобы совершенно отдѣлить его отъ послѣдней, можно извлечь его взбалтываніемъ (двукратнымъ или даже троскратнымъ) съ обыкновеннымъ или, еще лучше, съ петрольнымъ эфиромъ, и затѣмъ полученные растворы предоставить произвольному испаренію. Нѣсколько капель остатка отъ выпариванія можно запаять въ стеклянной трубкѣ и представить, какъ *corpus delicti*.

§ 59. *Нитробензинъ* есть безцвѣтная или блѣдножелтоватая маслянистая жидкость, болѣе тяжелая, чѣмъ вода (уд. вѣсъ=1,209), съ сильнымъ запахомъ, весьма сходнымъ съ запахомъ масла горькихъ миндалей ²⁾. Точка кипѣнія его лежитъ при 213°, при +3° онъ становится кристалличнымъ. Въ водѣ онъ почти нерастворимъ, со спиртомъ и эфиромъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ.

Чтобы *доказать*, далѣе, присутствіе чистаго нитробензина можно перевести его въ анилинъ и продѣлать описанныя ниже реакціи на послѣдній. Растворяютъ жидкость, считаемую за нитробензинъ, въ небольшомъ количествѣ спирта, помѣщаютъ растворъ въ довольно широкій пробирный цилиндръ съ небольшимъ количествомъ порошкообразнаго цинка и разведенной соляной кислоты и предоставляютъ водороду выдѣляться въ теченіи 10—15 минутъ. По прекращеніи выдѣленія газа прибавляютъ избытокъ ѣдкаго

¹⁾ Чтобы съ самаго начала удержать отъ перехода въ дистиллатъ могущій находиться анилинъ, обращая его въ сѣрнокислую соль.

²⁾ Если продажные сорта нитробензина, особенно же приготовляемые для анилиновыхъ красокъ, и имѣютъ непріятный побочный запахъ, то это объясняется присутствіемъ въ нихъ постороннихъ веществъ — нитропродуктовъ производныхъ бензина (нитротолуола и т. д.).

кали, старательно взбалтываютъ жидкость два или три раза съ эвиромъ и оставляютъ эвирный растворъ испаряться при комнатной температурѣ. Или же обрабатываютъ нитробензинъ разведенной уксусной кислотой и порошкомъ желѣза и подвергаютъ смѣсь, послѣ того какъ прекратится выдѣленіе водорода, перегонкѣ досуха, причемъ перегоняется уксуснокислый анилинъ (см. § 272).

§ 60. Для спеціальнаго разрѣшенія вопроса, *есть ли вещество, выдѣленное при вышеописанныхъ условіяхъ, нитробензинъ или же сходное съ нимъ масло горькихъ миндалей* (см. § 75), необходимо произвести только-что упомянутое превращеніе въ анилинъ, которое при описанныхъ условіяхъ не наступаетъ, если имѣемъ дѣло съ масломъ горькихъ миндалей. Если въ нашемъ распоряженіи имѣется нѣсколько большее количество вещества (около 5—8 капель), то можно примѣнить предложенный мною способъ изслѣдованія ¹⁾. Смѣшиваютъ испытуемое вещество съ 4—5 каплями алкоголя и помѣщаютъ въ смѣсь кусочекъ, величиною не болѣе чечевичнаго зерна, металлическаго натрія. Въ присутствіи масла горькихъ миндалей металлъ будетъ окруженъ совершенно бѣлой клочковатой массой, тогда какъ жидкость не сдѣлается темнѣе. Въ присутствіи же нитробензина жидкость тотчасъ-же пріобрѣтаетъ темнобурый цвѣтъ. Наконецъ, свѣжее масло горькихъ миндалей растворимо въ водномъ растворѣ кислаго сѣрнистокислаго натра; нитробензинъ же нерастворимъ въ этой жидкости. Смѣсь 2 ч. масла съ 1 ч. калийнаго щелока окрашивается въ присутствіи нитробензина въ зеленый цвѣтъ. Жидкость разделяется на два слоя: нижній желтый и верхній зеленый. Последний, постоявъ, становится краснымъ.

§ 61. Если желаютъ опредѣлить содержаніе нитробензина въ какомъ-либо *ликѣрѣ* или водкѣ ²⁾, то и здѣсь можно предложить дробную перегонку при возможно низкой температурѣ для удаленія спирта. Весьма часто, однако, въ подобныхъ случаяхъ

¹⁾ См. Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 2, стр. 232.

²⁾ Попытки къ прибиленію нитробензина къ обыкновенной водкѣ у насъ въ Россіи стали встрѣчаться чаще. Такъ какъ при этомъ нѣкоторые фабриканты имѣютъ нѣлѣпо прибавленіемъ масла горькихъ миндалей заглушить вкусъ сивушныхъ примѣсей, то они и приходятъ къ тому (намѣренно ли, или сами впадая въ обманъ?), что вмѣсто названнаго масла употребляютъ его суррогатъ.

достаточно выпарить изслѣдуемую жидкость до $\frac{1}{2}$ или $\frac{2}{3}$ первоначальнаго объема, и тогда уже можно изъ жидкости, оставшейся въ растворѣ, извлечь нитробензинъ помощію эоира.

Фениловая кислота (оксигидратъ фенола) и креозотъ.

§ 62. Вещество это въ послѣдніе годы нашло себѣ примѣненіе въ качествѣ дезинфицирующаго средства (фениловый алкоголь, карболовая кислота). Оно образуетъ главную составную часть *креозота* ¹⁾, приготовляемаго изъ каменноугольнаго дегтя и *тяжелая каменноугольная масла*. Едва ли можно допустить, чтобы встрѣтилось отравленіе имъ по ошибкѣ: его запахъ и вкусъ слишкомъ непріятны для этого, а между тѣмъ подобный случай былъ все-таки наблюдаемъ на одномъ пѣльницѣ. Намѣренное отравленіе ребенка было наблюдаемо въ Вюрцбургѣ (Шереръ). Опытами надъ животными можно было убѣдиться въ довольно сильномъ ядовитомъ дѣйствіи оксигидрата фенола при внутреннемъ его употребленіи ²⁾. Опыты эти касались отчасти и способности этого вещества, по крайней мѣрѣ въ концентрированномъ состояніи, свертывать бѣлковыя соединенія. Руководясь этими опытами, должно бы при отравленіи карболовой кислотой обращать вниманіе на бѣлый цвѣтъ, приобретаемый животными перепонками въ прикосновеніи съ названнымъ веществомъ, а также на кровяные подтеки и воспаленія, наступающія вслѣдствіе дѣйствія его на слизистыя оболочки кишечнаго канала. Послѣднія явленія отсутствуютъ только тогда, когда принятіе большаго количества яда весьма быстро причинитъ смерть, или когда онъ дается въ разведенномъ растворѣ. Въ послѣднемъ случаѣ часто наступаетъ желтуха, и моча обнаруживаетъ присутствіе желчныхъ кислотъ. Темное же окрашиваніе мочи, замѣчаемое часто послѣ наружнаго употребленія раствора карболовой кислоты, не зависитъ, какъ кажется, отъ желчныхъ пигментовъ. Въ желудкѣ и кишечномъ каналѣ замѣчается въ случаѣ отравленія запахъ карболовой кислоты; кровь и богатые ею органы, при нагрѣваніи съ небольшимъ количествомъ какой-

¹⁾ Находящійся изъ торговлѣ въ послѣдніе годы креозотъ есть только нечистая фениловая кислота. Креозотъ изъ буковаго дерева въ томъ видѣ, какъ его открылъ Рейхенбахъ и какъ его ближайшимъ образомъ изслѣдовали Горубъ-Безанецъ и Глазневъ, нѣсколько лѣтъ уже не встрѣчается въ торговлѣ.

²⁾ См. N. Jahrb. f. Pharm., т. 35, стр. 209; т. 36, стр. 129.

либо кислоты, также издають этотъ запахъ. Часть яда, какъ нѣкоторые утверждаютъ, переходитъ въ мочу неизмѣненной; въ такомъ случаѣ и въ этой послѣдней долженъ обнаруживаться запахъ при нагреваніи съ кислотами. Однако, явленіе это приобретаетъ важное значеніе только тогда, когда упомянутый запахъ очень силенъ, такъ какъ небольшія количества оксигидрата фенала могутъ встрѣчаться и въ дистиллятѣ нормальной мочи ¹⁾. Точно также нахожденіе небольшихъ количествъ оксигидрата фенала въ содержимомъ желудка, въ остаткахъ пищи и т. д., само по себѣ, не можетъ служить указаніемъ на происшедшее отравленіе, такъ какъ въ столь малыхъ количествахъ карболовая кислота иногда употребляется, какъ лѣкарство, или можетъ попадать въ тѣло случайно съ другими веществами (бобровой струей, пригорѣлымъ или конченнымъ мясомъ и т. д.).

§ 63. *Отдѣленіе яда* также могло бы быть достигнуто перегонкой изслѣдуемаго вещества съ прибавленіемъ небольшихъ количествъ сѣрной или фосфорной кислотъ (винной кислоты). При извлеченіи алкалоидовъ (взбалтываніемъ съ какой-либо жидкостью) также можно встрѣтить карболовую кислоту (см. § 161, III).

Въ дистиллятѣ оксигидратъ фенала замѣтенъ уже по своему характеристическому запаху, сходному съ запахомъ креозота. Такъ какъ онъ трудно растворимъ въ водѣ, то въ случаѣ присутствія большихъ его количествъ часть его можетъ находиться въ дистиллятѣ нерастворенною. Взбалтываніемъ съ обыкновеннымъ или петрольнымъ эфиромъ можно собрать его и выпариваніемъ раствора при обыкновенной комнатной температурѣ получить въ болѣе концентрированномъ видѣ. Остатокъ растворяютъ въ водѣ, прежде чѣмъ приступить къ какимъ-либо реакціямъ.

¹⁾ См. у Штеделера «Annal. d. Ch. u. Ph.», т. 67, стр. 360; т. 77, стр. 17. — Впрочемъ, В. Гофманъ, «Beitr. z. Kenntniss. der phys. Wirk. der Carholsäure und des Kamphers». Берлиъ 1868, — оспариваетъ, чтобы у собакъ и кошекъ послѣ дозъ, убивающихъ въ теченіи 24—60 часовъ, можно было найти карболовую кислоту въ мочѣ. См. также работу Бульминскаго въ Med. chem. Untersuchungen, тетр. 2, стр. 234. Далѣе, у Гоппе-Зейлера и т. д. — Нормальная человѣческая моча даетъ при перегонкѣ съ разведенными кислотами карболовую кислоту не потому, чтобы она находилась въ ней готовою, но потому, что она образуется вслѣдствіе процессовъ разложенія.

§ 64. Оксигидрат фенола долженъ быть безцвѣтенъ или желтоватъ и растворимъ въ спиртѣ и эфирѣ. Растворы его имѣютъ нейтральную реакцію. Уд. вѣсъ=1,068 (при 20°); слѣдовательно, онъ тонетъ въ водѣ. Съ умѣренно концентрированной азотной кислотой онъ долженъ переходить въ пикриновую кислоту (тринитрофеноль).

Щепка изъ соснового дерева, будучи погружена въ водный растворъ карболовой кислоты, должна синѣть при смачиваніи ея концентрированной соляной кислотой, но опытъ этотъ можетъ давать ошибочные результаты, такъ какъ иногда сосновое дерево прямо синѣетъ или зеленѣетъ и отъ одного смачиванія соляной кислотой. На кожѣ концентрированный растворъ карболовой кислоты производитъ бѣлыя пятна; альбумины и растворы клея осаждаютъ ее. Съ растворами сѣрнокислой окиси желѣза (даже при 1 : 2000) она даетъ фіолетовое окрашиваніе. Растворъ брома производитъ, по Ландо (даже и при разведеніи 1 : 43000) желтоватобѣлый осадокъ, который появляется и при болѣе сильномъ разведеніи, но только черезъ нѣкоторое время и уже въ кристаллическомъ видѣ.

Если, по Лексу, обработать разведенный растворъ карболовой кислоты $\frac{1}{4}$ объема воднаго амміака и затѣмъ небольшимъ количествомъ раствора хлорной извести (1 : 20), то послѣ умѣреннаго нагреванія появляется синее окрашиваніе. Даже при разведеніи 1:20000 пригодно еще видоизмѣненіе этого способа, сдѣланное Флюкигеромъ, при чемъ жидкость, нагрѣтую съ амміакомъ, распредѣляютъ по стѣнкамъ фарфоровой чашки и подвергаютъ дѣйствію паровъ брома; реакція эта даже болѣе точна. Другая реакція, данная Плюгге, состоитъ въ томъ, что разведенный растворъ карболовой кислоты обрабатывается растворомъ азотнокислой закиси ртути, къ которому примѣшивается небольшое количество азотистой кислоты, и затѣмъ смѣсь нагревается. Появляется розовое окрашиваніе, которое я наблюдаю еще красивѣе при стояннн смѣси карболовой кислоты, азотнокислой закиси ртути и азотистой кислоты на холодѣ. Чувствительность до 1 : 200000. По Руе, обливаютъ 10 гранъ измельченной въ порошокъ хлорноватокаліевой соли концентрированной соляной кислотой, въ теченіи 10 минутъ предоставляютъ выдѣляться хлору и затѣмъ прибавляютъ полуторный объемъ воды. По удаленіи хлора изъ верхней части пробирнаго цилиндра, приливаютъ воднаго амміака, такъ чтобы слой его занялъ

около одного дюйма падъ хлорной смѣсью. Капля жидкости, содержащей карболовую кислоту, производитъ въ амміачномъ слое жидкости окрашиваніе отъ розовокраснаго до краснобураго цвѣта. Чувствительность до 1:12000.

Въ случаѣ, если для отравленія послужилъ пастоящій *креозотъ* (изъ буковаго дегтя), то изъ только-что описанныхъ реакцій получатся: реакція на кожу и на растворы бѣлка и клея, равно какъ и въ томъ случаѣ, если продажный препаратъ, какъ это иногда встрѣчается, состоитъ главнымъ образомъ изъ *крезола*. Последнее вещество также даетъ съ азотной кислотой соединеніе, сходное съ пикриновой кислотой. Отдѣленіе *крезола* одинаково съ отдѣленіемъ карболовой кислоты.

§ 65. Для отличія карболовой кислоты отъ *креозота* можетъ въ особенности служить отношеніе ихъ къ хлористому желѣзу. Смѣсь 9 ч. *креозота*, 1 ч. раствора хлористаго желѣза и 5 ч. спирта даетъ зеленое окрашиваніе. При обработкѣ ея 60 ч. воды жидкость обезцвѣчивается, причемъ часть *креозота* выдѣляется. Въ присутствіи карболовой кислоты смѣсь эта продолжительно сохраняетъ синефіолетовое окрашиваніе. Къ сожалѣнію, реакція эта пригодна только для совершенно чистаго *креозота*, и до настоящаго времени не существуетъ еще способа опредѣлить *креозотъ*, имѣющій, какъ примѣсь, карболовую кислоту. Въ пробѣ Лекса чистый *креозотъ* окрашивается въ бурый или зеленоватый цвѣтъ. Проба Плюгге удавалась мнѣ также, какъ и Флюкигеру съ чистымъ *креозотомъ*. Проба Риве наблюдалась имъ и съ *креозотомъ*. Наблюденіе, сдѣланное Марсономъ, что *креозотъ* трудно растворимъ въ глицеринѣ (нѣсколько разведѣнномъ), тогда какъ карболовая кислота смѣшивается съ нимъ во всѣхъ пропорціяхъ, также неполнѣ удовлетворительно для нашей цѣли.

Ядовитыя ціанистыя соединенія. Синильная кислота.

§ 66. *Ціанъ*, какъ газообразное тѣло, довольно трудно доступное для частныхъ лицъ и непригодное для пракческаго употребленія по непостоянству и непрочности его спиртныхъ и водныхъ растворовъ, до сихъ поръ не былъ еще причиной отравленія людей, хотя должно прибавить, что уже весьма ничтожнаго количества этого вещества достаточно, чтобы убить человѣка.

Для насъ особенно важны *водородное соединеніе ціана* (синильная кислота, *acidum hydrocyanatum*, *borussicum* или *zooticum*) и нѣкоторыя *соли*, растворимыя или сами по себѣ въ водѣ, какъ *ціанистый калий* и *ціанистая ртуть*, или разлагаемыя разведенными кислотами, напр., уксусной и т. д., съ освобожденіемъ синильной кислоты. Къ послѣднимъ должно отнести *ціанистый цинкъ* (*zincum cyanatum* фармакопей). Всѣ вышеназванныя соединенія въ главныхъ чертахъ сходны по дѣйствию съ синильной кислотой, за исключеніемъ *ціанистой ртути*, въ которой преобладаетъ ¹⁾ дѣйствіе находящагося въ ней металла. Нѣкоторыя двойныя соединенія ціана, напр. *желтая и красная кровяныя соли* и *ферроціанистый цинкъ*, не смотря на ихъ многочисленное примѣненіе въ практикѣ, менѣе заслуживаютъ вниманія, такъ какъ безвредно переносятся даже и въ относительно большихъ количествахъ.

§ 67. *Синильная кислота* употребляется въ медицинѣ въ водномъ растворѣ (съ 2-3% безводной кислоты); кромѣ того, она входитъ въ составъ *воды горькихъ миндалей* (*aqua amygdalarum amaraum concentrata*, имѣющая около 0,104% синильной кислоты) и *лавровишневой воды* (*aqua laurocerasi* съ 0,07—0,1%). Въ весьма ничтожномъ количествѣ синильная кислота находится въ вишневой водѣ (*Kirschwasser*, *aqua cerasorum*), въ *aqua amygdalarum diluta* и въ *aqua pruni radi*. Всѣ названные медикаменты приготовляются изъ горькихъ миндалей или же изъ частей растений семейства *amygdaleae*. Содержащаяся въ нихъ синильная кислота образуется изъ находящихся въ этихъ частяхъ растений *глюкозидовъ*, *амидалина* и *лауроцеразина*, которые подъ вліяніемъ ферментовъ (*эмульсина* и т. д.) или разведенныхъ кислотъ и въ присутствіи воды разлагаются на синильную кислоту, масло горькихъ миндалей и сахаръ. Такъ какъ всѣ почти упомянутыя части растений содержатъ въ тоже время и названный ферментъ, то ихъ должно также считать источниками, изъ которыхъ можетъ быть получена синильная кислота, находящаяся при химическомъ анализѣ. И дѣйствительно, были наблюдаемы случаи отравленія *горькими миндалями*. Далѣе,

¹⁾ Объ отравленіяхъ *ціанистымъ калиемъ* см. диссертацию подъ этимъ названіемъ *Оза*, Лейпцигъ, 1866. О *ціанистой ртути* см. статью *Толмачева* въ *Med. chem. Untersuch.*, тетр. 2, стр. 285.

должно имѣть въ виду различнаго рода кушанья, конфекты и т. п., приготовляемыя съ большимъ количествомъ горькаго миндаля, а также ликёры, которымъ придается извѣстный вкусъ помощію горькихъ миндалей ¹⁾ или другихъ амигдалинъ содержащихъ веществъ, какъ напр. вишневыхъ косточекъ (базедьскал Kirschwasser), косточекъ сливъ (Zwetschenkerne), персиковыхъ косточекъ (Persico), плодовъ мараски (Maraschino).

Однимъ изъ весьма обильныхъ источниковъ синильной кислоты долженъ быть названъ корень *jatrophae manihot*. Когда свѣжій корень растенія, произрастающаго въ Бразиліи, растирается съ водою, съ цѣлю добытія крахмала, обильно содержащагося въ этомъ корнѣ, то водѣ сообщается значительное содержаніе синильной кислоты, которая можетъ вредно вліять на рабочихъ, занимающихся приготовленіемъ крахмала. Получаемый и употребляемый нами иногда крахмалъ изъ этого корня не содержитъ синильной кислоты.

Чистый амигдалинъ, самъ по себѣ, былъ также употребляемъ въ медицинѣ, а именно съ цѣлю въ извѣстномъ количествѣ его дать больному опредѣленную дозу синильной кислоты. Изслѣдованіе рвоты или содержимаго желудка на присутствіе неразложившихся амигдалина и лауроцеразина, по моему мнѣнію, можетъ быть успѣшно. Хотя они и растворимы въ тепломъ спиртѣ и выпадаютъ отъ прибавленія воды, но могутъ быть извлечены изъ водянистой жидкости, оставшейся послѣ отгонки спирта, избалтываніемъ съ петрольнымъ эфиромъ, бензиномъ, хлороформомъ, амилловымъ алкоголемъ и т. д., даже когда ихъ содержатся только слѣды. Остатки отъ этого избалтыванія, хотя и краснѣютъ постепенно отъ прибавленія концентрированной сѣрной кислоты, но никогда не даютъ такого красиваго краснаго окрашиванія, какъ чистый амигдалинъ и лауроцеразинъ.

Отравленія синильной кислотой встрѣчаются рѣдко, такъ какъ сильный запахъ смѣсей, содержащихъ этотъ ядъ, предостерегаетъ отъ ихъ употребленія. По той-же причинѣ рѣдки и случайныя отравленія черезъ кишки. Нѣсколько чаще такія случайныя отравленія, при которыхъ причиной смерти служатъ пары синильной кислоты, слѣзавшіеся свободными вслѣдствіе неосторожно производимаго разложенія ціанистыхъ соединеній или распространившіеся въ данномъ помѣщеніи вслѣдствіе разбитія сосуда съ синильной кислотой. Всего чаще синильная кислота употребляется при самоубійствахъ.

¹⁾ Особенно примѣшиваніе воды горькихъ миндалей или содержащаго синильную кислоту масла горькихъ миндалей къ обыкновеннымъ сортамъ водки встрѣчается у насъ нерѣдко, такъ какъ даже относительно ничтожныя количества этихъ примѣсей придаютъ напитоку пріятный вкусъ и заглушаютъ отчасти плохо удавленное сызущное масло. Отравленіе горькими миндалями см. напр. у *Машки* въ *Wiener med. Wochenschrift*, 1869, стр. 838.

§ 68. *Распознавание* отравления синильной кислотой иногда может быть весьма легкимъ, иногда же оно крайне затруднительно и даже невозможно ¹⁾. Если удастся наблюдать больного тотчасъ послѣ отравленія, передъ смертью, то вѣрнымъ руководящимъ указаніемъ можетъ служить сильный запахъ синильной кислоты, которымъ обладаетъ выдыхаемый воздухъ, въ соединеніи съ затрудненнымъ судорожнымъ дыханіемъ, сильно замедленнымъ большею частью пульсомъ, приливами крови къ голозѣ, выпячиваніемъ глазъ и т. д. Подобнымъ-же образомъ, если вскорѣ послѣ смерти производится вскрытіе отравленнаго синильной кислотой, то въ рѣдкомъ только случаѣ мы не замѣтимъ при вскрытіи полостей живота (а также и черепной полости) характернаго запаха этой кислоты. Прочія измѣненія, оставаемые ядомъ въ тѣлѣ послѣ смерти, могутъ дать намъ лишь немного важныхъ указаній, но во всякомъ случаѣ здѣсь должно назвать слѣдующія явленія: раскрытые блестящіе глаза съ расширенными зрачками, что рѣдко не замѣчается при подобныхъ отравленіяхъ, ціанотическое окрашиваніе кожи и ногтей, судорожное сведеніе пальцевъ рукъ и ногъ и челюстей, находямая въ большинствѣ случаевъ гиперемія мозговыхъ оболочекъ, головного и спинного мозга, печени, селезенки и почекъ и наблюдаемая иногда кровянистая инфильтрація слизистой оболочки желудка, особенно часто встрѣчаемая при отравленіи ціанистымъ калиемъ. Кровь у отравленныхъ синильной кислотой часто бываетъ окрашена въ ярко красный цвѣтъ, жидка, подобно тому, какъ это встрѣчается при отравленіяхъ окисью углерода (см. § 94 и 95), и трудно свертываема ²⁾. По Шёнбейну, она весьма долго противодѣйствуетъ гніенію и весьма медленно разлагаетъ перекись водорода, съ растворомъ которой она бурлитъ и теряетъ абсорбціонныя полосы оксигемоглобина. Замѣнитый случай Хорнесскаго далъ Бухнеру возможность подтвердить часть вышеназложенныхъ свойствъ крови отравленнаго си-

¹⁾ См. *Preyer*, «Die Blausäure physiol. unters.» Боннъ, 1866, далѣе въ *Pfüger's Arch. f. Phys.*, 1869, т. 2 и 3, *Gaethgens* въ *Med. chem. Unters.*, т. 3, стр. 323.

²⁾ О спектральныхъ реакціяхъ см. у *Гоппе-Зейлера* и *Прейера* (l. c.), а также у *Загеля* въ *Arch. f. Heilkunde*, 1868, стр. 322. О спектральныхъ реакціяхъ крови отравленнаго синильной кислотой, обработанной перекисью водорода, см. у *Гагенбаха* въ *Arch. f. path. Anat.*, т. 40, стр. 125.

нильной кислотой на объектѣ, взятомъ отъ трупа ¹⁾). Иногда синильную кислоту находили въ крови. По словамъ Ральфа ²⁾, онъ видѣлъ въ крови людей и животныхъ, которымъ давалъ синильную кислоту не въ смертельныхъ дозахъ, аморфныя синія массы, по наружному виду напоминавшія берлинскую лазурь; онъ считаетъ это явленіе, которое, сколько мнѣ извѣстно, никѣмъ еще не было подтверждено, столь характеристичнымъ, что предлагаетъ его для діагноза отравленія синильной кислотой. Гоппе Зейлеръ наблюдалъ, что выдѣленные изъ крови, содержащей синильную кислоту, кровавые кристаллы столь прочно связаны были съ этой кислотой, что могли безъ разложенія перекристаллизовываться изъ теплой воды. Только при перегонкѣ съ кислотами синильная кислота выдѣляется ³⁾.

Если тѣло отравленнаго синильной кислотой, но ненаблюдавшагося въ послѣднія минуты жизни субъекта попадетъ на вскрытіе только тогда, когда уже наступило гніеніе, то болѣею частью невозможно уже доказать отравленія синильной кислотой. Кислота эта есть именно весьма непостоянное соединеніе, которое особенно въ разведенномъ водномъ растворѣ и при одновременномъ присутствіи другихъ органическихъ веществъ весьма быстро разлагается. Бываютъ случаи, что въ трупѣ не находятъ болѣе яда уже и черезъ нѣсколько часовъ послѣ смерти, хотя съ другой стороны бывали случаи, когда присутствіе его было доказано черезъ гораздо болѣеій промежутокъ времени, чѣмъ это можно было ожидать, даже черезъ нѣсколько дней послѣ смерти. Во всякомъ случаѣ нѣтъ никакого основанія, хотя бы послѣ смерти прошло уже и недѣли двѣ, не дѣлать испытанія на синильную кислоту, и это именно потому, что ядовитыя ціанистыя соединенія, опредѣляемыя такимъ-же образомъ, какъ и синильная кислота, обладаютъ болѣеимъ постоянствомъ, чѣмъ свободная кислота. Мнѣ удалось доказать отравленіе какимъ-то ціанистымъ соединеніемъ (вѣроятно ціанистымъ калиемъ) въ одномъ человѣческомъ трупѣ 8 дней спустя послѣ смерти и послѣ того, какъ онъ уже нѣсколько дней пролежалъ въ землѣ (ко-

¹⁾ N. Jahrb. f. Pharm., т. 30, стр. 172 (1868).

²⁾ Quarterly Journal of mikroskopical science, London, New series, 24 Oct. 1866.

³⁾ См. Virchow's Arch. f. path. Anat., т. 38, стр. 433.

нечно, зимою). Въ желудкѣ собаки, отравленной ціанистымъ калиемъ, послѣ того какъ препаратъ въ лѣтнее время 4 недѣли простоялъ въ моей лабораторіи, ядъ все еще могъ быть найденъ ¹⁾).

Если синильная кислота уже разложилась, то химикъ не въ состояніи что-либо сдѣлать для доказательства происшедшаго отравленія. Продукты разложенія, образующіеся при этомъ (муравейно-кислый аммоніакъ и т. п.), непригодны для доказательства предварительнаго нахожденія яда, такъ какъ они могутъ произойти и изъ другихъ составныхъ частей при гніеніи органическихъ веществъ. Точно также и тогда, когда смерть произошла отъ вдыханія паровъ синильной кислоты или наружнаго употребленія ціанистыхъ соединений ²⁾), химикъ едва ли можетъ открыть ихъ въ тѣлѣ (во всякомъ случаѣ онъ можетъ отыскивать ихъ въ крови).

Весьма часто утверждали, что синильная кислота находится между *нормальными продуктами разложенія*, образующимися при гніеніи животныхъ веществъ, или что она можетъ происходить въ тѣлѣ при нѣкоторыхъ патологическихъ процессахъ (тифъ, холера и т. д.). Однако, утвержденія эти далеко еще неудовлетворительно доказаны. Тейлоръ говоритъ, что онъ изслѣдовалъ содержимое весьма многихъ желудковъ въ различнѣйшихъ степеняхъ разложенія и никогда не могъ доказать присутствія синильной кислоты. Другой вопросъ состоитъ въ томъ, не можетъ ли синильная кислота произойти черезъ разложеніе другихъ нормальныхъ составныхъ частей тѣла при тѣхъ манипуляціяхъ, которымъ подвергаютъ изслѣдуемый объектъ съ цѣлью доказать ея присутствіе. Но и такое происхожденіе синильной кислоты тоже должно быть безусловно отвергнуто при точномъ соблюденіи описанныхъ ниже способовъ изслѣдованія.

§ 69. При *изслѣдованіи* на синильную кислоту и другія ядовитыя ціанистыя соединенія, должно обращать вниманіе на содержимое желудка и верхней части кишечнаго канала,

¹⁾ Струве нашелъ синильную кислоту спустя еще гораздо болѣе промежутокъ времени (Zeitschr. f. anat. Chem., т. 12, стр. 14, 1873), а также и Ренаръ (Pharm. Zeitschr. f. Russl., 1873, стр. 230).

²⁾ О смерти отъ наружнаго употребленія ціанистаго калия см. у Тардье-Руссена.

даже на кровь и некоторые богатые ею органы (печень, мозг), а также и на мочу.

Исследование состоит в применении способа перегонки. Кислая реакция должна быть достигаема прибавлением разведенной серной или, лучше, винной кислоты. При употреблении минеральных кислот последние не должны быть прибавляемы в значительном избытке. Должно стараться, чтобы температура в реторте не превышала 105° — 110° . Первая переходящая часть дистиллата (из 100 куб. сан. исследуемого вещества около 2—3 куб. сан.) собирается отдельно; затем приемник каждый раз перемещается, лишь только в нем снова соберется 2—3 куб. сан. дистиллата. В первых порциях должно ожидать присутствия синильной кислоты; если она находится не в слишком ничтожном количестве, то можно уже заметить ее характерный запах. Советывали также выгонять синильную кислоту, пропуская ток воздуха в объект, нагреваемый на водяной бане.

§ 70. Для исследования на синильную кислоту разделяют полученный в начале дистиллат на несколько частей, которые и употребляют для следующих реакций:

1) Часть дистиллата обрабатывается раствором соли окиси и закиси железа (раствором железного купороса, окислившимся от долгого пребывания на воздухе и сделавшимся желтым), затем прибавляется до явственно щелочной реакции калийный щелок. Смесь хорошо взбалтывают и приливают соляной кислоты до появления кислой реакции или до растворения осадка, состоящего из окиси и закиси железа. Если синильная кислота находится, то в жидкости должна образоваться берлинская лазурь, окрашивающая ее в синий, а при менее значительном количестве в зеленый цвет, и осаждающаяся после некоторого стояния в виде синего аморфного порошка. Гуземанн ¹⁾ предпочитает обрабатывать сперва чистым раствором железного купороса и натронным щелоком, смесь нагревать до кипения, фильтровать, фильтрат подкислить соляной кислотой и тогда уже

¹⁾ Toxicologie, стр. 196. См. также статью Альмена в Upsala Läkartidn., т. 6, стр. 383. Замечу при этом случае, что реакция с пикриновой кислотой была установлена не мною, но Carey Lea, и полагаю, что было бы справедливо упречь за эту реакцию обращаться к нему, а не ко мне.

только осаждать берлинскую лазурь прибавленіемъ разведеннаго раствора хлористаго желѣза. Предѣлъ чувствительности: 0,00003 грм. въ 2 куб. сант.

2) Вторую часть дестиллата обрабатываютъ небольшимъ количествомъ ѣдкаго кали и нѣсколькими каплями воднаго раствора пикриновой кислоты и нагреваютъ до 50° — 60° . Въ присутствіи синильной кислоты жидкость должна сдѣлаться яркокрасной. Реакція эта менѣе чувствительна и наступаетъ также въ присутствіи другихъ восстанавливающихъ веществъ.

3) Третью пробу выпариваютъ на водяной банѣ съ нѣсколькими каплями сѣрнистаго аммонія; остатокъ растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды, подкисляютъ 1—2 каплями соляной кислоты и прибавляютъ 1 каплю раствора хлористаго желѣза. Появляющееся кроваво-красное окрашиваніе (роданистое желѣзо) доказываетъ присутствіе синильной кислоты. Альтенъ совѣтуетъ производить эту реакцію такимъ образомъ, чтобы по прибавленіи одной капли разведеннаго натроннаго щелока смѣсь высушивалась и затѣмъ уже подвергалась вышеописанной обработкѣ. Если прибавляемое въ началѣ хлористое желѣзо становится фіолетовымъ и затѣмъ обезцвѣчивается, то должно продолжать прибавленіе этого реактива до тѣхъ поръ, пока часть его не останется невозстановленной. Можно также прекращать выпариваніе, лишь только жидкость обезцвѣчивается, и тогда производить реакцію съ соляной кислотой и хлористымъ желѣзомъ. При такихъ условіяхъ реакція эта превосходитъ по чувствительности упомянутую въ пунктѣ первомъ, что подтверждаетъ также Струве. Послѣдній обращаетъ вниманіе на то обстоятельство, что роданистыя соединенія попадаютъ въ желудокъ вмѣстѣ со слюной и что при перегонкѣ частей тѣла, содержащихъ роданистыя соединенія, въ дестиллатъ могутъ попадать сѣроціанистая кислота и роданистый аммоній и тогда могутъ дать реакцію, которая несправедливо будетъ приписана присутствію синильной кислоты. Если онъ и предлагаетъ, какъ повѣрочный опытъ, выпаривать часть дестиллата съ однимъ только амміакомъ и тотчасъ-же производить испытаніе хлористымъ желѣзомъ, то, хотя опытъ этотъ и можетъ служить доказательствомъ присутствія роданистаго водорода, но онъ тогда только несомнѣнно говоритъ за послѣдній, когда въ дестиллатѣ не находится ни слѣда сѣрни-

стаго водорода. Понятно, однако, какъ легко встрѣтить слѣды этого тѣла въ дестиллатѣ такихъ веществъ, въ составъ которыхъ входятъ бѣловыя соединенія. Если дѣйствительно желаютъ совершенно исключить роданъ, то поступаютъ такимъ-же образомъ, какъ для отдѣленія ферроціана по способу Отто (§ 72).

4) Взятая для изслѣдованія проба перегоняется ¹⁾ надъ бурой; дестиллатъ подкисляется азотной кислотой и обрабатывается азотно-кислымъ серебромъ. Если есть синильная кислота, то долженъ образоваться бѣлый творожистый осадокъ, нерастворимый въ разведенной азотной кислотѣ, но легко растворимый въ ѣдкомъ кали и аммоніѣ. Изъ послѣдняго раствора онъ снова осаждается азотной кислотой. Этотъ промытый и высушенный осадокъ при нагреваніи въ узкой стеклянной трубкѣ бурѣетъ (параціанистое серебро) и отдѣляетъ характерный запахъ синерода.

5) Если остается еще въ запасѣ часть матеріала, то можно произвести слѣдующій опытъ, предложенный Лассенемъ: 1 куб. сант. дестиллата обрабатывается 1—2 каплями раствора мѣднаго купороса и такимъ количествомъ калийнаго или натроннаго щелока, чтобы наступила щелочная реакція и образовался осадокъ гидрата окиси мѣди. Затѣмъ прибавляется нѣсколько азотной или сѣрной кислоты, такъ что жидкость снова пріобрѣтаетъ кислую реакцію. Если въ испытуемой жидкости находится синильная кислота, то долженъ выдѣлиться бѣлый осадокъ ціанистой мѣди. Предѣлъ чувствительности при содержаніи 0,00006 грм. въ 1 куб. сант. раствора. Азотнокислая закись ртути даетъ съ синильной кислотой при выдѣленіи ртути ціанистое соединеніе этого металла.

6) Въ дѣйствительности самая чувствительная реакція на синильную кислоту есть, предложенная Шёнбейномъ, гваяковая проба. Ко взятой порціи дестиллата прибавляется нѣсколько капель весьма разведеннаго (приблизительно 1 : 1000) раствора мѣднаго купороса и затѣмъ приливается свѣжеприготовленная 3-процентная гваяковая настойка. При взбалтываніи появляется синее окрашиваніе смѣси, даже при разведеніи до 1 : 100000. Если желаютъ опредѣлить газообразную синильную кислоту,

¹⁾ Чтобы удалить соляную кислоту.

напр., при откупориваніи сосудовъ, въ которыхъ присланы изслѣдуемые объекты, то смачиваютъ полоску шведской фильтровальной бумаги гваяковой настойкой и растворомъ мѣднаго купороса и подвѣшиваютъ ее въ испытуемую газовую смѣсь. Равнымъ образомъ при вскрытіи, реакція, произведенная въ послѣдней формѣ, часто бываетъ успѣшна. Шёнбейнъ наблюдалъ еще сие окрашиваніе бумаги въ шарѣ, ёмкостью въ 46 литровъ, послѣ того какъ въ немъ помѣщена была 1 капля 1-процентной синильной кислоты; равнымъ образомъ въ склянкѣ въ 10 литровъ, въ которую онъ помѣстилъ кусокъ ціанистаго калия величиною въ горошину. Къ сожалѣнію, реакція эта можетъ быть вызвана также и нѣкоторыми другими тѣлами, напр., амміакомъ и его летучими солями. Поэтому при положительномъ результатѣ она недостаточно доказываетъ присутствіе синильной кислоты, тогда какъ при отрицательномъ результатѣ можно утверждать, что синильной кислоты не находится въ объектѣ.

§ 71. По способу, изложенному въ § 69, выделяется не только синильная кислота, находящаяся въ свободномъ состояніи, но также и ціанъ, находящійся въ формѣ ціанистаго калия, ціанистаго натрія, ціанистаго цинка, переходитъ въ дестиллатъ въ видѣ синильной кислоты. Ціанистая ртуть только при дѣйствіи концентрированныхъ кислотъ можетъ разложиться и дать въ дестиллатѣ синильную кислоту. Впрочемъ, только тогда необходимо производить изслѣдованіе на ціанистую ртуть, когда присутствіе ртути доказано при изслѣдованіи на металлическіе яды. Изъ растворовъ ціанистаго калия съ ціанистымъ золотомъ или ціанистымъ серебромъ, употребляемыхъ при гальванопластическомъ золоченіи и серебрѣніи, перегонка съ разведенными кислотами освобождаетъ синильную кислоту въ количествѣ, соответствующемъ по крайней мѣрѣ избытку ціанистаго калия. Оба, важныя въ техническомъ отношеніи, двойныя соединенія, которыя употребляются подъ названіемъ *желтой* и *красной кровяныхъ солей*, а также *берлинская лазурь*, *турибулевая лазурь* и *zincit ferro-cyanatum* не обладаютъ дѣйствіемъ синильной кислоты и всѣ при перегонкѣ, даже со столь разведенной кислотой, какая употребляется здѣсь для вашей цѣли, отчасти разлагаются, при чемъ происходитъ синильная кислота. Поэтому, когда найдена синильная кислота, то необходимо убѣдиться, не было ли также

въ объектѣ изслѣдованія какого-либо изъ вышеназванныхъ соединений. Для нахожденія желтой и красной кровяныхъ солей извлекаютъ часть объекта водой съ небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты, затѣмъ фильтруютъ, фильтратъ дѣлятъ на 2 части и испытываютъ одну хлорнымъ желѣзомъ (соль окиси), другую хлористымъ желѣзомъ (соль закиси) или желѣзнымъ купоросомъ. Синій осадокъ, происшедшій въ первой пробѣ, указываетъ на желтую кровяную соль, а такой-же осадокъ во второй пробѣ на красную соль. Конечно, на практикѣ рѣдко можетъ случиться, чтобы источникомъ найденной синильной кислоты служила которая-либо изъ кровяныхъ солей. Напротивъ, весьма важно, по моему мнѣнью, въ случаѣ если найдена *желтая кровяная соль*, рѣшить, *не произошла ли* она изъ *ціанистаго калия* или *синильной кислоты*. Особенно умѣстнымъ кажется мнѣ это предположеніе въ томъ случаѣ, когда изслѣдуемый объектъ имѣетъ явственно щелочную реакцію. Уже и то небольшое количество углеродистаго желѣза, которое остается взвѣшеннымъ въ *ціанистомъ калиѣ*, приготовленномъ по способу Либиха, можетъ въ присутствіи воды снова образовать съ нѣкоторой частію *ціанистаго калия* желѣзисто-ціанистое кали. Точно также, если *ціанистый калий* или сходныя съ нимъ соединенія приходятъ въ соприкосновеніе, въ присутствіи свободной щелочи, съ солями закиси желѣза, то должна образоваться желтая кровяная соль. Рѣшеніе вопроса, дѣйствительно ли произошелъ такой процессъ, часто не во власти химика.

§ 72. Если найдена желтая кровяная соль, и раньше уже синильная кислота могла быть отдѣлена перегонкой изъ изслѣдуемаго объекта, то, чтобы убѣдиться въ дѣйствительномъ присутствіи синильной кислоты (*ціанистаго калия* и т. д.), помимо кровяной соли, должно, по Тейлору и др., подвергнуть часть изслѣдуемаго вещества еще вторичной перегонкѣ, и именно при возможно низкой температурѣ съ возможно малымъ количествомъ весьма слабой кислоты (*вишняя кислота*). Часть изслѣдуемаго объекта должна быть помещена на часовомъ стеклышкѣ, слабо подкислена вишней кислотой и прикрыта стеклышкомъ такой-же величины, на вогнутой сторонѣ котораго должна находиться капля сѣрнистаго аммонія. Затѣмъ составленный такимъ образомъ приборъ накрывается и приномъ такъ, чтобы на верхнее

стекло не осаждались капли воды (40--50°); через пѣкоторое время верхнее стекло снимаютъ, сѣрнистый аммоній осторожно высушиваютъ, остатокъ смачиваютъ весьма слабой соляной кислотой и пробуютъ, производить ли капля разведеннаго хлорнаго желѣза кроваво-красное окрашиваніе роданистаго желѣза. Какъ предварительную пробу на синильную кислоту и ціанъ вообще, я, пожалуй, могу рекомендовать и этотъ методъ; хотя онъ кажется мнѣ неудовлетворительнымъ, потому что въ дѣйствительности желтая кровавая соль, уже съ весьма разведенной винной кислотой и при температурѣ ниже 100°, выдѣляетъ ціанистый водородъ.

Способъ, предложенный Пельницемъ, также не далъ мнѣ удовлетворительнаго результата. По названному автору, изслѣдуемое вещество должно быть обработано такимъ количествомъ нейтральнаго раствора хлорнаго желѣза, чтобы весь желѣзисто-ціанистый калий обратился въ берлинскую лазурь. Затѣмъ, сдѣлавъ смѣсь помощію соды слабо-щелочной, прибавляютъ къ ней винной кислоты до слабо-кислой реакціи и тогда подвергаютъ перегонкѣ ¹⁾. Это дѣлаютъ потому, что берлинская лазурь при нагреваніи съ разведенными кислотами труднѣе отдастъ синильную кислоту, чѣмъ желѣзисто-ціанистый калий.

При обработкѣ желтой кровавой соли такимъ количествомъ полуторнохлористаго желѣза, чтобы въ фильтратѣ соль окиси желѣза не производила болѣе никакого измѣненія, мнѣ не удалось получать дистиллята, совершенно свободнаго отъ синильной кислоты, *если предварительно, до перегонки, жидкость не была профильтрована, съ цѣлью удаленія всей осажденной берлинской лазури*. Точно такой-же результатъ получался и въ томъ случаѣ, когда смѣсь, по прибавленіи полуторно-хлористаго желѣза, стояла въ теченіи 24 чч. и осадокъ дѣлался болѣе компактнымъ. Не лучшаго успѣха я достигалъ и въ томъ случаѣ, когда вмѣсто соли окиси желѣза употреблялъ цинковый купоросъ. Далѣе, способъ Пельница кажется мнѣ опаснымъ въ томъ отношеніи, что въ рукахъ малоопытнаго изслѣдователя и ціанъ, находящійся въ формѣ синильной кислоты или ціанистаго калия,

¹⁾ См. Otto, Anleitung zur Ausmittl. d. Gifte, 3 Aufl., стр. 14.

можетъ быть переведенъ въ двойное ціанистое соединеніе, коль скоро будетъ прибавленъ избытокъ желѣзной соли.

Заслуживаетъ рекомендаціи другой способъ, приведенный у Отто ¹⁾). Испытуемая масса дѣлается слабо кислую, затѣмъ кислота нейтрализуется свѣжеосажденной углекислой известью, прибавленной въ избыткѣ, и, наконецъ, смѣсь перегоняется при 50° Ц. (не выше). Углекислая известь нейтрализуетъ желѣзисто-ціанистый водородъ, а также роданистый водородъ, но не синильную кислоту.

Для открытія ціанистаго калия или синильной кислоты, содержащихся вмѣстѣ съ желтой кровяной солью, берлинской лазурью и ферроціанистымъ цинкомъ, по моимъ изслѣдованіямъ, оказалось пригоднымъ и слѣдующее видоизмѣненіе способа Пельница. Испытуемое вещество смѣшивается съ такимъ количествомъ воды, чтобы образовалась мелкая каша, которую послѣ нѣкотораго пастаиванія процеживаютъ. Фильтратъ, если онъ не имѣетъ кислой реакціи, обрабатываютъ разведенной сѣрной кислотой до появленія явственно кислой реакціи, но такъ, чтобы не было избытка сѣрной кислоты. Послѣ того до тѣхъ поръ прибавляютъ, по возможности, нейтральнаго раствора полуторно-хлористаго желѣза, пока не перестанетъ появляться осадокъ, который отфильтровываютъ. Прозрачный фильтратъ обрабатываютъ такимъ количествомъ нейтральнаго виннокислого кали, чтобы свободная минеральная кислота была навѣрное связана калиемъ, и затѣмъ уже смѣсь перегоняютъ.

Можно также, по способу Альмена, тамъ, гдѣ предполагается вмѣстѣ съ синильной кислотой присутствіе желѣзистоціанистаго калия, извлекать первую токомъ воздуха, пропускаемымъ чрезъ пенагрѣтую изслѣдуемую смѣсь, поглощать ее сильно-разведеннымъ натроннымъ щелокомъ и затѣмъ открывать реакціей на роданъ. Желѣзистоціанистый калий при обыкновенной температурѣ не выделяетъ синильной кислоты.

§ 73. Впрочемъ, если бы въ изслѣдуемомъ объектѣ паходились красная или желтая кровяныя соли, то въ большинствѣ случаевъ часть этихъ солей разложилась бы вслѣдствіе присутствія какихъ-либо веществъ, содержащихъ желѣзо, и перешла бы въ синія

¹⁾ Ibid., дополнено на основаніи письменнаго сообщенія.

соединенія, окраска которыхъ должна обратить наше вниманіе на названныя выше соли. Тоже самое относится и къ тому случаю, гдѣ берлинская или турбулентная лазурь будутъ примѣшаны къ изслѣдуемому объекту. Относительно этихъ красокъ можно замѣтить, что при настанаваніи съ разведеннымъ растворомъ ѣдкаго кали онѣ отчасти переходятъ въ двойныя ціанистыя соединенія, которыя, послѣ процѣживанія и прибавленія къ фильтрату избытка соляной кислоты, снова выдѣляютъ синіе осадки съ солями окиси желѣза. Желѣзистоціанистый цинкъ также растворимъ въ разведенномъ калийномъ щелокѣ. Но послѣднее вещество тогда только должно имѣть въ виду, когда изслѣдованіе на металлы докажетъ присутствіе цинка.

§ 74. Если произошло отравленіе *ціанистымъ цинкомъ*, то при изслѣдованіи на металлы долженъ быть найденъ цинкъ; равнымъ образомъ должно быть доказано присутствіе *серебра* или *золота* въ томъ случаѣ, когда предполагаются двойныя ціанистыя соединенія калия съ этими металлами. Довольно затруднительно доказать, что отравленіе произошло помощію *ціанистаго калия*, или что синильная кислота, найденная вышеописанными способами, попала въ объектъ изслѣдованія именно въ видѣ ціанистаго калия, такъ какъ калийныя соединенія болѣею частью являются постоянными составными частями объектовъ, подлежащихъ судебнo-химическому изслѣдованію. Если поэтому сильно щелочная реакція, свойственная ціанистому калию, или разъѣдающее дѣйствіе его на стѣпки желудка, когда послѣдній былъ пустъ во время приѣма яда, и могутъ служить основаніемъ для того, чтобы составить *предположеніе* объ отравленіи ціанистымъ калиемъ, то явленія эти никакъ еще не могутъ служить доказательствомъ именно такого отравленія. Даже количественное опредѣленіе содержанія калия въ объектѣ, достаточное, какъ увидимъ ниже, для сужденія объ отравленіи ѣдкими щелочами, во многихъ случаяхъ не можетъ устранить всѣхъ сомнѣній, такъ какъ извѣстно, что уже весьма ничтожныхъ количествъ ціанистаго калия достаточно для того, чтобы убить человека.

Если въ изслѣдуемомъ объектѣ предполагаютъ присутствіе *ціанистой ртути*, то можно попытаться кипяченіемъ съ водою перевести ее въ растворъ. Въ послѣднемъ амміакъ не долженъ производить осадка, тогда какъ онъ осаждаетъ хлористую ртуть

(сулему). Профильтрованная жидкость может быть выпарена досуха, и остаток при нагревании разложится на ртуть, цианъ и парацанъ. Если нагревать небольшую порцію остатка въ стеклянной трубчѣ, то можно замѣтить характеристическій запахъ циана.

§ 75. Въ официальныхъ препаратахъ, внесенныхъ въ фармакопею подъ названіями *aqua amygdalarum* и *aq. laurocerasi*, находится, кромѣ синильной кислоты, и масло горькихъ миндалей. Производи перегонку въ случаѣ отравленія этими препаратами, должно имѣть въ виду и послѣднее изъ названныхъ веществъ. Послѣ того, какъ въ первыхъ порціяхъ дестиллата доказано обильное содержаніе синильной кислоты, слѣдуетъ продолжать перегонку еще нѣкоторое время, чтобы получить дестиллатъ съ большимъ содержаніемъ масла горькихъ миндалей. Взбалтываніе съ осажденной окисью ртути должно удалить изъ такого дестиллата всю синильную кислоту, если она въ немъ еще находится, такъ что жидкость, содержащая только одну синильную кислоту, должна потерять при этомъ всякій запахъ, тогда какъ въ дестиллатѣ, содержащемъ масло горькихъ миндалей и послѣ взбалтыванія съ окисью ртути, долженъ остаться запахъ (чистаго) масла горькихъ миндалей. При взбалтываніи съ петрольнымъ эфиромъ масло это переходитъ изъ воднаго раствора въ эфирный (см. §§ 31, 46 и 61).

§ 76. При отравленіяхъ синильной кислотой, цианистымъ калиемъ, цианистымъ цинкомъ и т. д., порцію дестиллата, содержащаго синильную кислоту, представляютъ, какъ *corpus delicti*. Сюда же можно присоединить осадокъ берлинской лазури, полученный изъ дестиллата. Если есть поводъ опасаться, что свободная синильная кислота разложится раньше судебного разбирательства дѣла или раньше, чѣмъ дойдетъ до мѣста переислѣдованія, то должно предпочесть обработать дестиллатъ азотнокислымъ серебромъ и представить, какъ *corpus delicti*, осажденное цианистое серебро. При отравленіи цианистой ртутью, можно попытаться получить ядъ въ чистомъ видѣ для представленія высшей инстанціи.

§ 77. Если желаютъ синильную кислоту, получаемую изъ изслѣдуемаго объекта, опредѣлить *количественно*, то должно изъ количества объекта, отвѣшеннаго при соблюденіи вышеупомя-

путыхъ предосторожностей, отогнать всю синильную кислоту. Дистиллатъ долженъ быть перегоняемъ надъ порошкообразной бурой и изъ очищенной такимъ образомъ жидкости, подкисленной азотной кислотой, посредствомъ азотнокислаго серебра осаждаютъ весь ціанъ. Осадокъ долженъ быть собранъ на предварительно взвѣшенной фильтрѣ, промытъ перегнанной водой, высушенъ при 110°C . и, наконецъ, взвѣшенъ между двумя часовыми стеклами, вѣсъ которыхъ извѣстенъ. 100 чч. осадка соответствуютъ 20,1492 чч. безводной синильной кислоты, 49,4029 чч. ціанистаго калия или 44,4029 чч. ціанистаго цинка. Должно, однако, имѣть въ виду, что изъ органическихъ смѣсей перегонкой никогда нельзя получить всей синильной кислоты, находящейся въ нихъ въ свободномъ состояніи или въ видѣ ціанистыхъ соединений. Часть кислоты всегда разлагается.

§ 78. Относительно упоминаемыхъ здѣсь ціанистыхъ соединений должно сказать еще слѣдующее:

Синильная кислота въ безводномъ состояніи представляетъ безцвѣтную жидкость, которая кипитъ уже при $26,3^{\circ}$, а при -15° затвердѣваетъ. Запахъ ея своеобразный. Вкусъ рѣзко горькій. Удѣльный вѣсъ ея при $18^{\circ} = 0,6917$, удѣлн. вѣсъ пара $= 0,9476$. Она горитъ слабымъ фиолетовымъ пламенемъ. Въ водѣ и спиртѣ синильная кислота растворяется во всѣхъ пропорціяхъ; водный растворъ имѣетъ меньшій удѣлн. вѣсъ, чѣмъ вода. При смѣшиваніи съ водою замѣчается пониженіе температуры. Водные растворы кислоты, напр., въ видѣ *acidum hydrocyanicum* фармакопей, легко разлагаются, вообще тѣмъ легче, чѣмъ они разведены. Въ числѣ продуктовъ разложенія находятся: муравейнокислый амміакъ, ціанистый аммоній, вещества, окрашенные въ бурый цвѣтъ, и т. д. Спиртные растворы также имѣютъ склонность къ разложенію, хотя и въ меньшей степени, чѣмъ водные. Прібавленіе весьма малыхъ количествъ какой-либо минеральной кислоты (напр. сѣрной) увеличиваетъ постоянство водныхъ растворовъ. Умѣренноконцентрированная сѣрная и соляная кислоты въ теплѣ разлагаютъ синильную кислоту, при чемъ происходитъ муравейнокислый амміакъ.

Ціанистый калий (*kalium cyanatum*) въ настоящее время употребляется въ значительныхъ количествахъ при гальваническомъ золоченіи ¹⁾, а также при фотографическихъ работахъ, чѣмъ и объясняется, что въ послѣдніе годы отравленія этимъ препаратомъ встрѣчаются чаще.

Чистый ціанистый калий безцвѣтенъ и кристалличенъ; кристаллы принадлежатъ къ правильной системѣ, болѣею частью кубы. Онъ сильно гигроско-

¹⁾ Хотя въ жидкостяхъ, употребляемыхъ для золоченія и серебренья, главными составными частями служатъ растворимыя въ водѣ двойныя соединенія ціанистаго калия съ ціанистыми соединеніями золота и серебра, но въ нихъ всегда находится и значительный избытокъ ціанистаго калия. Если встрѣчается отравленіе такими жидкостями, то смерть отравленнаго должна быть приписываема не только вышеупомянутымъ двойнымъ ціанистымъ соединеніямъ, но также и ціанистому калию.

пичень, въ водѣ растворимъ почти во всѣхъ пропорціяхъ, точно также и въ кипящемъ алкогольѣ, въ холодномъ труднѣе растворимъ. Растворы имѣютъ щелочную реакцію; при стоянн на воздухѣ издають запахъ синильной кислоты и разлагаются произвольно тѣмъ легче, чѣмъ они разведеннѣе. Изъ продуктовъ разложенія являются муравьиная кислота и аммиакъ. Если цианистый калий совершенно безводенъ, то въ индифферентной атмосферѣ можетъ быть безъ вреда нагрѣваемъ до раскалыванія. Только при бѣлокаллыномъ жарѣ онъ улетучивается (появленіе цианистаго кали между продуктами горѣнія доменныхъ печей). Будучи нагрѣтъ въ кислородной атмосферѣ, онъ превращается въ циановокислое кали. Соль, приготовляемая для техническихъ цѣлей по способу Либиха (накаливаніе желтой кровяной соли, одной или съ прибавленіемъ поташа), содержитъ всегда циановокислое кали¹⁾. Содержащій воду цианистый калий подвергается при нагрѣванн значительному разложенію. Растворъ его въ водѣ долженъ давать описанныя въ § 70 реакціи синильной кислоты и, кромѣ того, конечно, реакціи калийныхъ солей. Водный растворъ, въ соприкосновеніи съ желѣзомъ, растворяетъ послѣднее, при чемъ происходитъ желтая кровяная соль.

Цианистый цинкъ (zincum cyanatum sine ferro) бѣлъ, трудно растворимъ въ водѣ, растворимъ въ избыткѣ цианистаго калия. При растворенн соли въ разведенной сѣрной кислотѣ и при выдѣленн нагрѣваніемъ всей синильной кислоты, должны обнаруживаться всѣ реакціи, свойственныя цинку.

Цианистая ртуть кристаллизуется въ квадратныхъ призмахъ. Растворится въ 8 чч. холодной воды, легче въ кипящей. Легко разлагается соляной кислотой и сѣроводородомъ, но не разлагается отъ дѣйствія разведенныхъ сѣрной и азотной кислотъ. Даетъ съ цианистымъ калиемъ и другими цианистыми соединениями легко растворимыя двойныя соединенія; въ такіа-же соединенія вступаетъ съ хлористыми, бромистыми и іодистыми соединениями. При нагрѣванн даетъ, какъ уже сказано, цианъ, ртуть и бурый, нелетучій парацаниъ.

Двойная соль цианистаго серебра и цианистаго кали безцвѣтна, кристаллична, легко растворима въ водѣ. Будучи обработана соляной кислотой, выдѣляетъ синильную кислоту, при чемъ выпадаетъ хлористое серебро; при подкисленн азотной кислотой разлагается, при чемъ половина синильной кислоты освобождается и выдѣляется цианистое серебро въ видѣ бѣлаго творожистаго осадка. Послѣдній, будучи отфильтрованъ, высушенъ и нагрѣтъ, долженъ давать запахъ ціана, причемъ появляющееся въ тоже время бурое окрашиваніе указываетъ на происхожденіе парацанистаго серебра.

Двойная соль цианистаго золота и цианистаго кали безцвѣтна, въ водѣ растворима. Водный растворъ, обработанный избыткомъ сѣрной кислоты, выдѣляетъ синильную кислоту; при нагрѣванн его въ тепленн нѣкотораго времени, большая часть ціана выдѣляется въ видѣ синильной кислоты, а золото осѣдаетъ въ чистомъ видѣ. Если выдѣленіе несовершенно, то нужно нагрѣть жидкость съ небольшимъ количествомъ шавелевой кислоты.

Двойная соль цианистаго золота и цианистаго кали, отбѣлающая окиси золота, имѣетъ желтый цвѣтъ, легко растворима.

Жельзистоцианистый калий (желтая кровяная соль, kalium ferrocyanatum, kali borussicum, kali zoologicum) кристаллизуется въ желтоватыхъ квадратныхъ

¹⁾ Находится въ торговлѣ болѣею частью въ видѣ безцвѣтныхъ палочекъ. Впрочемъ, соли циановой кислоты могутъ быть считаемы, по Рабюто, безвредными.

октаэдрахъ, съ тремя атомами кристаллизаціонной воды, которую терять между 100—110°. Растворяется въ 2 частяхъ кипящей воды и въ 4 чч. холодной; весьма трудно растворимъ въ спиртѣ. При накаливаніи распадается на углеродистое желѣзо и цианистый калий. Будучи обработанъ соляной кислотой и эфиромъ, даетъ бѣлый, кристаллическій осадокъ желѣзистоціанистаго водорода, быстро свѣжущаго на воздухѣ. Концентрированная сѣрная кислота разлагаетъ желтую кровавую соль съ выдѣленіемъ окиси углерода, углекислоты и сѣрнистой кислоты. Азотная кислота превращаетъ его въ нитропруссидныя соединенія. Хлоръ, а также озонъ превращаютъ его въ красную кровавую соль, которая, однако, при избыткѣ хлора, снова разлагается. Водный растворъ желтой кровавой соли даетъ съ солями окиси желѣза синій осадокъ (берлинскую лазурь), нерастворимый въ разведенныхъ кислотахъ, но растворимый въ щелочахъ, въ растворѣ щавелевой кислоты, а также въ крепкомъ виннокаменнокисломъ амміакѣ и при томъ растворы со щелочами безцвѣтны, съ щавелевой кислотой имѣютъ синій цвѣтъ, а съ виннокаменнокислымъ амміакомъ — фіолетовый. Съ цинковымъ купоросомъ желтая кровавая соль даетъ бѣлый осадокъ (*zincum ferrocyanatum*). Съ растворами солей окиси свинца, закиси ртути и окиси серебра также даетъ бѣлые осадки. Изъ нихъ свинцовый осадокъ нерастворимъ въ амміакѣ, растворимъ въ разведенномъ калийномъ щелокѣ; ртутный осадокъ нерастворимъ ни въ томъ, ни въ другомъ, но чернѣетъ въ прикосновеніи съ обѣими жидкостями. Серебряный осадокъ студенистъ, растворимъ въ амміакѣ и калийномъ щелокѣ. Съ растворомъ уксуснокислой окиси урана желтая кровавая соль даетъ красивый краснобурый осадокъ, съ растворомъ мѣднаго купороса — также краснобурый осадокъ, съ амміачнымъ растворомъ последней соли — желтый кристаллическій осадокъ. Чистыя соли закиси желѣза даютъ, съ растворомъ желтой кровавой соли, въ началѣ бѣлый осадокъ, который, однако, на воздухѣ вскорѣ свѣжеть.

Если желаютъ испытать желтую кровавую соль на примѣсъ цианистаго калия, то должно обработать измелченную въ порошокъ соль крепкимъ алкоголемъ. Цианистый калий переходитъ въ растворъ, остатокъ отъ выпариванія котораго долженъ дать реакцію цианистаго калия.

Берлинская лазурь (желѣзистоціанистое желѣзо, *coeruleum berlinense*, *parisiense* etc.), какъ уже выше сказано, нерастворима въ водѣ и разведенныхъ минеральныхъ кислотахъ, растворима въ растворахъ щавелевой кислоты и въ виннокаменнокисломъ амміакѣ. Растворимость ея въ щавелевой кислотѣ примѣняется для приготовленія синихъ чернилъ. Такія чернила, по содержанію щавелевой кислоты, должны дѣйствовать вдовито. Берлинская лазурь обладаетъ яркимъ синимъ цвѣтомъ. При раствореніи ея въ разведенномъ растворѣ ѣдкой щелочи снова происходитъ желтая кровавая соль или сходное съ нею вещество.

Желѣзистоціанистый цинкъ (*zincum ferrocyanatum*, *zincum zooticum*, *zincum cyanatum cum ferro*) бѣлъ, аморфенъ, трудно растворимъ въ водѣ и разведенныхъ кислотахъ. Съ разведенными минеральными кислотами (и виннокаменной кислотой) не выдѣляетъ синильной кислоты на холоду, но только при температурѣ кипѣнія. Если желаютъ проавести реакцію на цинкъ, то должно прежде удалить цианъ накаливаніемъ или дѣйствіемъ хлорновислого калия и соляной кислоты.

Желѣзоціанистый калий (красная кровавая соль, *calium ferrocyanidum*)

кристаллизуется въ темнокрасныхъ кристаллахъ, принадлежащихъ, по Коппу, къ моноклиноэдрической системѣ. Онъ растворяется въ 2,5 ч. воды при 16° и въ 1,3 ч. кипящей воды, въ алкоголь онъ нерастворимъ. Водный растворъ въ началѣ имѣетъ краснобурый цвѣтъ, но вскорѣ, вследствие разложения, становится зеленоватобурымъ. Соль эта обладаетъ сильнымъ окисляющимъ дѣйствіемъ; она выделяетъ іодъ изъ іодистаго калия. Возстапвляющія вещества (напр. амальгама натрія) превращаютъ ее въ желтую кровяную соль. Озонъ, хлоръ, азотная и сѣрная кислоты разлагаютъ ее. Соляная кислота и азотъ выделяютъ бурый кристаллическій, весьма легко разлагающійся, желѣзосіанистый порошокъ. Многія соли тяжелыхъ металловъ даютъ съ красной кровяной солью нерастворимые въ водѣ осадки; соли окиси желѣза окрашиваютъ растворъ въ бурый цвѣтъ, соли закиси того-же металла даютъ синій, нерастворимый въ водѣ и разведенныхъ кислотахъ, осадокъ (турпѣлевую лазурь). Въ тѣхъ описываемое соединеніе возстапвляется въ желтую кровяную соль и въ такомъ видѣ выводится изъ организма.

Нитропруссидный натрій, употребляющійся иногда, какъ реактивъ, кристаллизуется въ рубиноокрасныхъ кристаллахъ, растворимъ въ 2,5 ч. холодной воды. Въ растворѣ его соли окиси мѣди даютъ сѣро-зеленый осадокъ, соли окиси цинка — блѣдноокрасный и соли закиси желѣза — осадокъ цвѣта селеніи; соли окиси желѣза не даютъ осадковъ. Растворимыя сѣрнистыя соединенія (сѣрнистый аммоній) окрашиваютъ его временно въ красивый синео-голубой цвѣтъ. Дѣйствіе этого соединенія на организмъ еще недостаточно изучено, и отравленіе имъ не было еще наблюдаемо.

§ 79. Дѣйствіе *роданистаго калия*, не смотря на работы Бернара, Пеликана, Сѣченова и др., еще не достаточно изучено. Еще въ недавнее время, напр., было вновь утверждаемо, что при впрыскиваніяхъ въ кровь этой соли наблюдается только дѣйствіе калия. Невѣроятно, чтобы было уже наблюдаемо отравленіе человека. Относительно значенія случая, цитируваннаго Тэйлоромъ, я раздѣляю мнѣніе Гуземанна ¹⁾, который объясняетъ его отравленіемъ газообразной синильной кислотой.

Нѣсколько лѣтъ назадъ было наблюдаемо неокончившееся смертью отравленіе *роданистой ртутью* (солью закиси). Припадки его соответствовали тѣмъ, какіе вообще наблюдаются при отравленіяхъ сильно дѣйствующими ртутными препаратами (сулемой и т. д.), такъ что существенной составной частью этого соединенія должна быть считаема ртуть. Это весьма важно, такъ какъ извѣстно, что названное роданистое соединеніе попадаетъ въ руки частныхъ лицъ, какъ составная часть весьма опасной игрушки (фараоновыхъ змѣй). Въ парахъ, развиваю-

¹⁾ I. с., стр. 227.

щихся при сожиганіи этихъ змѣй, главной вредной составной частію является тоже ртуть.

§ 80. Если бы случилось производить изслѣдованіе, при которомъ предполагалось бы отравленіе роданистымъ калиемъ или какимъ-либо другимъ растворимымъ роданистымъ соединеніемъ, то лучше всего извлекать объектъ водою, подкислять процѣженную вытяжку соляной кислотой и обрабатывать растворомъ полудторнохлористаго желѣза. Тогда должно получиться характеристическое кроваво-красное окрашиваніе, свойственное роданистому желѣзу. Роданистую ртуть только тогда должно имѣть въ виду, когда уже раньше найдена была ртуть.

§ 81. Чистый *роданистый калий* безцвѣтенъ, кристалличенъ, легко растворимъ въ холодной водѣ, а также въ кипящемъ алкоголѣ. При расплавленіи его онъ становится съ повышеніемъ температуры бурнымъ, зеленымъ и, наконецъ, синимъ (цвѣта индиго); при охлажденіи снова дѣлается безцвѣтнымъ. Водный растворъ не можетъ быть долго сохраняемъ безъ разложенія. Соляная кислота въ началѣ выделяетъ безцвѣтный роданистый водородъ, но вскорѣ, при избыткѣ кислоты, продуктъ этотъ переходитъ въ желтую, трудно растворимую въ водѣ, пертиоціановую кислоту (ксантановодородная кислота). Хлоръ выделяетъ изъ водныхъ растворовъ роданистаго калия оранжевый всѣдствіи ціанъ, нерастворимый въ водѣ, но растворимый въ концентрированной сѣрной кислотѣ.

Роданистый аммоній, употребляемый въ фотографіи, тоже безцвѣтенъ, кристаллизуется въ кристаллахъ, подобныхъ призмамъ. Въ водѣ и спиртѣ легко растворимъ. Большинство реакцій его сходно съ реакціями роданистаго калия.

Роданистая ртуть безцвѣтна, кристаллична. Въ холодной водѣ растворяется весьма трудно, легче въ кипящей; изъ растворовъ въ послѣдней кристаллизуется при охлажденіи. Въ растворахъ роданистаго калия и роданистаго аммонія легко растворима, при нагреваніи въ сухомъ видѣ сгораетъ, сильно вспучиваясь.

§ 82. *Роданистый аллилъ* (эфирное горчичное масло) долженъ быть отнесенъ сюда же, хотя до сихъ поръ не былъ еще причиной отравленія человѣка. Впрочемъ, по опытамъ Митчерлиха надъ кроликами, потребовалось бы значительное количество этого вещества, чтобы произвести смертельное отравленіе. Въ случаѣ такого отравленія должно ожидать встрѣтить характеристическій запахъ горчичнаго масла, какъ въ выдыхаемомъ воздухѣ, такъ и въ мочѣ. Послѣ смерти тотъ-же запахъ должно имѣть содержимое желудка и кишокъ, и по этому обстоятельству можно бы уже заключить объ отравленіи названнымъ веществомъ. Митчерлихъ нашелъ, что у кроликовъ, отравленныхъ горчичнымъ масломъ,

желудокъ и кишки были мало воспалены, но покрыты молочно-бѣлымъ слоемъ отдѣливагося эпителия; почки и мочевой пузырь не были воспалены. Однако, должно замѣтить, что при болѣе медленномъ теченіи отравленія воспалительныя явленія были бы выражены рѣзче. При отравленіи горчичнымъ масломъ, какъ и при кантаридинѣ, мышцы долгое время сохраняютъ еще свою раздражительность.

§ 83. Горчичное масло могло бы быть отдѣлено перегонкой изслѣдуемаго объекта при соблюденіи предосторожностей, изложенныхъ при описаніи эфирныхъ маселъ (§§ 30 и 46). Горчичное масло, перешедшее въ дестиллатъ вмѣстѣ съ водою, извлекаютъ затѣмъ эфиромъ.

§ 84. Описываемое вещество безвѣстно, но постепенно бурѣетъ на воздухѣ. Въ водѣ тонетъ, но растворяется въ ней весьма трудно. Растворяется въ алкогольѣ и эфирѣ. Кипитъ при 148°, но уже и при обыкновенной температурѣ улетучивается весьма быстро. Пары, обладающіе своеобразнымъ запахомъ, сильно раздражаютъ слѣзные органы и вызываютъ чиханіе. На кожѣ горчичное масло образуетъ пузыри. Калійный щелокъ разлагаетъ его на синаполины, сѣрнистый калій и углекислосое кали.

Прибавленіе.

§ 85. *Соляная, уксусная и муравейная кислоты* только въ незначительной своей части отдѣляются перегонкой; это нужно знать, предполагая, что мы желаемъ беречь объектъ, потребный еще для изслѣдованій на алкалоиды и т. д. Но такъ какъ эти кислоты легко могутъ быть получены извлеченіемъ вмѣстѣ съ трудно летучими или нелетучими веществами и такъ какъ многое, относящееся къ кислотамъ вообще, примѣнимо и къ названнымъ соединеніямъ, то мы и отлагаемъ рѣчь о нихъ до общаго отдѣла. Здѣсь же мы должны рассмотретьъ прежде всего нѣкоторыя вещества, которыя, какъ, наприм., *плавиковая кислота, окись азота, углекислота, окись углерода, сероводородъ и сѣрнистая кислота*, всегда или болѣею частію будутъ интересовать насъ, какъ примѣси къ атмосферному воздуху, обусловленные особеными мѣстными причинами.

Фтористоводородная кислота (плавиковая кислота) и фтористый кремній.

§ 86. Первое, чрезвычайно ѣдкое, вещество, употребляемое, какъ извѣстно, для разѣданія стекла, нѣсколько разъ было причиной отравленій, зависѣвшихъ до сихъ поръ болѣею частію

отъ неосторожнаго вдыханія его паровъ. Хотя плавиковая кислота, по своему сильно раздражающему дѣйствию на слизистыя оболочки, можетъ даже причинить смерть, но химическое доказательство совершившагося отравленія невозможно, такъ какъ нѣтъ средства, которое давало бы возможность открывать небольшие количества плавиковой кислоты при одновременномъ присутствіи постороннихъ веществъ. Случай, въ которомъ она была принята внутрь въ растворѣ, обнародованъ Кингомъ (The Lancet, 1873, 8 февр.), но при этомъ ничего не говорится о химическомъ открытіи яда въ частяхъ трупа. Если бы химику былъ доставленъ водный растворъ плавиковой кислоты, то онъ можетъ быть признанъ уже и потому, что даже въ разведенномъ состояніи разъѣдаетъ стекло.

§ 87. Пары *фтористаго кремнія* и концентрированный водный растворъ *кремнефтористоводородной кислоты* могутъ также быть причиной отравленій. Оба вещества, дѣйствуя въ концентрированномъ состояніи, производятъ припадки, сходные съ припадками отъ сѣрной кислоты. Обыкновенно безцвѣтный газобразный фтористый кремній на воздухѣ образуетъ замѣтное облако. Съ водою онъ распадается на кремнефтористоводородную кислоту, обладающую рѣзкой кислой реакціей, и на выделяющуюся студенистую кремневую кислоту. Водный растворъ кремнефтористо-водородной кислоты характеризуется студенистымъ осадкомъ, который онъ производитъ въ растворахъ калийныхъ солей, и безцвѣтнымъ кристаллическимъ осадкомъ въ растворахъ баритовыхъ солей.

Окись азота.

§ 88. И происходящій вслѣдствіе окисленія ея въ воздухѣ *азотноватый ангидридъ* при неосторожномъ вдыханіи тоже были иногда причиною отравленій, даже съ смертельнымъ исходомъ. Наблюдавшіеся до сихъ поръ случаи недостаточно хорошо описаны. И здѣсь главнымъ образомъ дѣло идетъ о дѣйстви на дыхательные органы; замѣчаются именно: кашель и отдышка съ выдѣленіемъ мокроты или безъ него. Мокрота иногда имѣетъ желтый цвѣтъ, можетъ быть потому, что при химическомъ изслѣдованіи въ ней, можетъ быть, будетъ найдена какая-либо степень окисленія азота (азотная кислота). Желтая окраска испражнений,

наблюдавшаяся въ нѣкоторыхъ случаяхъ при подобныхъ отравленіяхъ, скорѣе можетъ быть объяснена предположеніемъ какого-либо пораженія печени, чѣмъ развитіемъ ксантопротеиновой кислоты. Окись азота сама по себѣ безцвѣтна, но на воздухѣ тотчасъ-же краснѣетъ, превращаясь въ азотноватый ангидридъ. Послѣдній не можетъ быть вдыхаемъ, окрашиваетъ влажную лакмусовую бумагу и выдѣляетъ іодъ въ бумажкѣ, смоченной крахмальнымъ клейстеромъ и іодистымъ калиемъ.

Одинаково съ названными тѣлами должны дѣйствовать *хлороазотноватый ангидридъ* и сходныя съ нимъ соединенія, развивающіяся при обработкѣ окисляемыхъ веществъ царской водкой.

Углекислота и окись углерода.

§ 89. Оба вещества, при обыкновенныхъ условіяхъ газообразныя, вызываютъ, какъ извѣстно, болѣе серьезныя отравленія только тамъ, гдѣ вдыхаются въ относительно значительномъ количествѣ. Относительно припадковъ такихъ отравленій я ссылаюсь на новѣйшія токсикологическія сочиненія, особенно же на сочиненіе Эйленберга: «Ученіе о вредныхъ и ядовитыхъ газахъ»¹⁾. Здѣсь мы органичимся разсмотрѣніемъ слѣдующихъ вопросовъ.

1) Можно-ли при отравленіи углекислотой и окисью углерода открыть ядъ въ тѣлѣ послѣ смерти.

2) Какъ опредѣлить въ данномъ воздухѣ примѣси такихъ количествъ обонхъ веществъ, при которыхъ они могутъ оказывать вредное дѣйствіе.

Мы будемъ отвѣчать на оба вопроса отдѣльно для каждаго изъ названныхъ веществъ.

§ 90. *Углекислота* въ небольшомъ количествѣ составляетъ, какъ извѣстно, нормальную составную часть атмосфернаго воздуха. Количество, въ которомъ она находится въ немъ, равняется приблизительно 0,04 объемныхъ процентовъ. Болѣе значительныя количества углекислоты находятся въ такихъ мѣстахъ, въ которыхъ она освобождается (при недостаточной смѣнѣ воздуха) или животнымъ и растительнымъ обмѣномъ веществъ (пророс-

¹⁾ Die Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen, Braunschweig, Vieweg und Sohn, 1863.

таніе зеренъ, фабрикація солода и т. д.), или процессами броженія (спиртовое броженіе и т. д.), сгораніемъ органическихъ веществъ (угарный чадъ, при которомъ, однако, должно также имѣть въ виду и примѣси окиси углерода и ціана), вулканической дѣятельностью (собачья пещера и т. д.), или, наконецъ, испареніемъ насыщенной сю воды (минеральныя воды—содержаніе углекислоты въ колодцахъ и т. д.). Количество углекислоты, скопляющееся въ данномъ пространствѣ, естественно зависитъ отъ того, какой возможенъ обмѣнъ воздуха. Въ дурновентилированныхъ школахъ и т. д. Петтенкоферъ наблюдалъ повышеніе содержанія углекислоты до 0,72%; въ казармахъ наблюдали это повышеніе даже до 1%. Въ совершенно замкнутыхъ пространствахъ наблюдали, что дыхательнымъ процессомъ содержаніе углекислоты можетъ быть повышено до 10%. Въ пространствахъ, въ которыхъ сжигаются органическія вещества, углекислота можетъ накопляться до 10—12%. За этимъ предѣломъ дальнѣйшее горѣніе прекращается по недостатку кислорода. Извѣстно, что для убѣжденія въ томъ, не содержитъ ли воздухъ въ ямахъ, колодцахъ и т. д. очень большаго количества углекислоты, въ нихъ опускаютъ зажженную свѣчу. Можно принять, что, если послѣдняя гаснетъ, то содержаніе углекислоты достигло вышеозначенной цифры. Утверждаютъ, что примѣсь 1% углекислоты въ атмосферному воздуху уже дѣйствуетъ вредно на человѣка, и что продолжительное вдыханіе такого воздуха должно вызвать хроническое отравленіе. Крайнимъ предѣломъ, при которомъ жизнь человѣка еще не тотчасъ же подвергается опасности, мы можемъ принять, вмѣстѣ съ Либихомъ, содержаніе углекислоты равное 10%. Вредъ воздуха, богатаго углекислотой, состоитъ не только въ томъ, что съ нимъ доставляется крови, обыкновенно ненасыщенной углекислотой, болѣе значительное количество этого газа, но также и въ томъ, что затрудняется отдача углекислоты, образовавшейся въ крови. Поэтому въ подобной атмосферѣ должно произойти болѣе или менѣе быстрое пересыщеніе крови углекислотою, которое несомнѣнно вредно для организма, потому ли, что углекислота можетъ вызывать при подобныхъ условіяхъ смертельный наркозъ или потому, какъ думаютъ Бернаръ и др., что этимъ затрудняется принятіе такого количества кислорода, которое необходимо для продолженія процес-

совъ горѣнія, и наступаетъ родъ задушенія. Общее количество углекислоты, находящейся въ крови человѣка при нормальныхъ условіяхъ, достигаетъ приблизительно 30 объемныхъ процентовъ.

§ 91. Судебный химикъ могъ бы доказать, что въ крови умершаго отъ остраго отравленія углекислотой найденное процентное содержаніе этого газа значительно превышаетъ указанное нормальное содержаніе. Между тѣмъ, уже а priori, возникаетъ вопросъ, насколько такой результатъ можетъ служить для распознаванія отравленія. Прежде всего результатъ этотъ можетъ имѣть нѣкоторое значеніе только тогда, когда изслѣдованіе предпринято тотчасъ послѣ смерти, такъ какъ въ такомъ только случаѣ можно быть увѣреннымъ, что свойства крови, а, слѣдовательно, и количественныя отношенія ея газообразныхъ составныхъ частей не измѣнились. Кромѣ того, должно имѣть въ виду, что ненормально-повышенное содержаніе углекислоты въ крови можетъ произойти и отъ другихъ причинъ (смерть отъ задушенія и т. д.). Наконецъ, вообще мы должны помнить, что до сихъ поръ слишкомъ мало знаемъ о газообразныхъ составныхъ частяхъ крови, чтобы пользоваться ими для подобнаго распознаванія. До сихъ поръ еще недостаточно разъяснено, насколько различіе возрастовъ можетъ колебать содержаніе углекислоты, насколько велики могутъ быть подобныя колебанія въ различныхъ областяхъ сосудистой системы одного и того-же субъекта и т. д. По всѣмъ этимъ основаніямъ я не считаю необходимымъ производить опредѣленіе углекислоты въ крови при предполагаемомъ отравленіи этимъ газомъ. Столь же мало считаю необходимымъ излагать здѣсь и тѣ методы, которые употребляются для подобныхъ опредѣленій. Интересующихся этимъ предметомъ отсылаю къ сообщеніямъ Съченова, Шефера и Щелкова, находящимся въ протоколахъ засѣданій Вѣнской Академіи (т. 30, 41 и 45) и къ статьѣ Навроцкаго (въ *Zeitschr. für anal. Chem.*, т. 2, стр. 117).

Равнымъ образомъ и другія измѣненія крови или нѣкоторыхъ ея составныхъ частей, наблюдаемыя при отравленіи углекислотой, не на столько характеристичны, чтобы могли несомнѣнно доказывать отравленіе ею. Это въ особенности относится къ измѣненіямъ красящаго вещества крови, которыми обуславливается

особенный цвѣтъ крови, довольно сходный съ цвѣтомъ сиропа изъ полевого мака (*symplicum rhoeados*) ¹⁾.

§ 92. Средства, которыми мы располагаемъ для *количественнаго опредѣленія углекислоты въ какой-либо газовой смѣси*, мы должны признать вполне удовлетворительными.

Углекислота есть безцвѣтный газъ раздражающаго кислотатаго запаха и вкуса. При сильномъ давленіи или при очень низкой температурѣ она сгущается въ безцвѣтную жидкость, упругость пара которой при $-20^{\circ}=23,65$ атмосферамъ. При дальнѣйшемъ пониженіи температуры или подъ вліяніемъ болѣе сильнаго давленія, углекислота затвердѣваетъ въ видѣ бѣлыхъ хлопковъ; подобныхъ снѣгу; точка плавленія этой твердой кислоты лежитъ, по Фарадею, при -65° . Уд. вѣсъ газообразной углекислоты (при 0° и 760 мм. давленія) $= 1,529$, коэффициентъ расширенія, по Магнусу, $= 0,369057$ (по Ренью, при постоянномъ давленіи $= 0,371$). Въ водѣ она растворима (при 13,8, и обыкновенномъ давленіи литръ воды растворяетъ 1,0652 литра углекислоты, т. е., приблизительно 2 грм. Растворимость возрастаетъ до извѣстнаго предѣла прямо пропорціонально давленію, такъ что при 4-хъ атмосферахъ давленія растворится тотъ же объемъ 1,06 литра, но онъ будетъ вѣсить уже около 8 граммъ). Въ спиртѣ растворимость углекислоты болѣе (приблизительно втрое), чѣмъ въ водѣ. Растворы углекислоты временно окрашиваютъ синюю лакмусовую бумагу въ красноватый цвѣтъ. При пропусканіи въ растворы бѣдныхъ щелочей, въ известковую или баритовую воду, углекислота поглощается этими жидкостями. Бѣлые осадки, появляющіеся въ двухъ послѣднихъ жидкостяхъ, при взбалтываніи съ воздухомъ, содержащимъ углекислоту, могутъ служить для качественнаго опредѣленія послѣдней, но при этомъ известковая и баритовая вода должны быть взяты въ избыткѣ. Растворимая соли углекислоты также производятъ бѣлые осадки въ известковой и баритовой водѣ.

§ 93. Если съ испытуемымъ воздухомъ хотятъ произвести предварительный опытъ на относительно значительное количество углекислоты (не менѣе 15—20%), то можно наполнить испытуемой газовой смѣсью градуированный стеклянный цилиндръ и закрыть отверстіе его ртутью. Затѣмъ, посредствомъ изогнутой пипетки, вводить въ цилиндръ нѣсколько куб. сант. калийнаго щелока (1 : 2) и по прошествіи $\frac{1}{4}$ ч., осторожно взбалтывая по временамъ жидкость въ цилиндрѣ, замѣчаютъ уменьшеніе объема газовой смѣси, приблизительно соответствующее количеству поглощенной углекислоты. Точное количественное опредѣленіе углекислоты въ газовыхъ смѣсяхъ ²⁾

¹⁾ См. статью *Гейденгейма* въ Arch. f. physiol. Heilkunde, т. 1, стр. 250.

²⁾ Здѣсь я имѣю въ виду только смѣси углекислоты съ атмосфернымъ воздухомъ, или же такія смѣси, въ которыхъ нѣтъ въ тоже время другихъ веществъ, способныхъ поглощаться употребляемыми веществами (сѣроводорода, хлора и т. д.).

можетъ быть произведено такъ, что измѣренное количество испытуемаго воздуха пропускается чрезъ предварительно взвѣшенный аппаратъ, часть котораго назначена для того, чтобы извлекать изъ воздуха водяные пары (кусочки пемзы, смоченные сѣрной кислотой, хлористый кальцій), тогда какъ другая часть (наполненная ѣдкимъ кали, зернистой натронной известью или, еще лучше, кусочками пемзы, смоченными концентрированнымъ калийнымъ щелокомъ, и затѣмъ снова высушенными) служить для поглощенія углекислоты ¹⁾. Производство опыта не сопряжено ни съ какими трудностями. Воздухъ просасывается черезъ приборъ посредствомъ аспиратора, въ которомъ по количеству вытекшей воды или ртути вычисляютъ объемъ изслѣдованной газовой смѣси. Воздухъ прогоняется медленно черезъ три герметически соединенныя между собою U-образныя трубки, изъ которыхъ средняя должна быть предварительно точно взвѣшена. Она содержитъ вещество, назначенное для поглощенія углекислоты. Первая трубка служитъ для поглощенія находящихся въ воздухѣ водяныхъ паровъ (и потому она наполнена хлористымъ кальціемъ или кусочками пемзы, смоченными сѣрной кислотой); третья трубка, устроенная также, какъ и первая, и соединенная съ аспираторомъ, должна задерживать водяные пары, испаряющіеся изъ послѣдняго. Къ первой U-образной трубкѣ примыкаетъ сухая стеклянная трубка, идущая до того пространства, воздухъ котораго долженъ быть изслѣдованъ. Если аспираторъ наполненъ водою, то на поверхности послѣдней хо-

¹⁾ U-образныя трубки, назначенныя для поглощенія воды, должны имѣть по крайней мѣрѣ 1 футъ въ высоту, такъ чтобы воздухъ проходилъ на протяженіи около 2 футовъ чрезъ слой кусочковъ пемзы, смоченныхъ сѣрной кислотой или кусочковъ хлористаго кальція. Такія-же трубки, служащія для поглощенія углекислоты, могутъ быть нѣсколько меньше, но во всякомъ случаѣ воздухъ долженъ проходить, по меньшей мѣрѣ на протяженіи одного фута черезъ слой поглощающаго вещества. Приготовленная выше-означеннымъ образомъ пемза въ двоякомъ отношеніи пригодна для наполненія этой трубочки. Во первыхъ потому, что она быстро и совершенно поглощаетъ углекислоту, а во вторыхъ и потому, что ею менѣе увеличивается вѣсъ трубочки, чѣмъ напр. кусочками ѣдкаго кали. Кусочки пемзы, назначаемые для такого поглощенія, должны быть взяты, по возможности, одинаковой величины (около чечевицнаго зерна) и свободны отъ мелкаго порошка. Просасываніемъ воздуха должно убѣдиться, что прохожденіе его нигдѣ не затруднено.

рошо помѣщать тонкій слой какого-либо масла. Когда изъ аспиратора вытечетъ 10—20 литровъ воды (что не должно быть допускаемо быстрѣе, какъ въ теченіи 2—5 часовъ), то прекращаютъ пропусканіе воздуха и взвѣшиваютъ трубочку, служащую для поглощенія углекислоты.

Для оцѣнки полученнаго результата должно, понятно, найденный вѣсъ углекислоты перечислить на объемныя отношенія, принимая при этомъ въ соображеніе температуру и показаніе барометра во время производства опыта. 1 грм. углекислоты занимаетъ, при 0° и при 760 мм. барометрическаго давленія, объемъ равный 505,26 куб. сант.¹⁾ Помощію формулы:

$$V = v \frac{760 (1 + 0,00369 \cdot t)}{b},$$

въ которой v есть объемъ найденнаго количества углекислоты при 0° и 760 мм., t температура, наблюдаемая во время опыта, а b высота барометра, достигающа предположенной выше цѣли. Если найденное количество углекислоты значительно, то безъ вреда можно пренебречь поправками на водяной паръ; если же наблюдается лишь незначительное отклоненіе отъ нормальнаго состава воздуха, или желаютъ получить возможно точный результатъ, то должно принимать въ соображеніе, какъ первоначальную абсолютную влажность воздуха, такъ и количество пара, сообщеннаго воздуху въ аспираторѣ. Въ этомъ случаѣ слѣдуетъ, конечно, предпочтительно употреблять ртутный аспираторъ.

Эвдиометрическое опредѣленіе углекислоты предложено было Буизеномъ. При этомъ изъ опредѣленнаго объема воздуха, находящагося надъ ртутью, послѣ предварительнаго удаленія влаги хлористымъ кальціемъ, углекислота поглощается ѣдкимъ кали, и количество ея прямо вычисляется, послѣ необходимыхъ поправокъ на стояніе барометра и температуру, изъ уменьшенія объема воздуха въ эвдиометрѣ. Способъ этотъ съ выгодой примѣнимъ особенно тамъ, гдѣ должны быть изслѣдуемы газовыя смѣси, богатая углекислотой изъ такихъ мѣстъ, которыя или недоступны, или трудно доступны для изслѣдователя (напр. ямы, погреба и т. д.). Относительно подробностей этого способа, а

¹⁾ Это въ Дерптѣ. Въ Парижѣ объемъ этотъ будетъ равенъ 505,71 к. сант.; въ Берлинѣ 505,52 к. сант.

также относительно указаний для собиранія газовыхъ смѣсей, я ссылаюсь на сочиненіе Бунзена ¹⁾).

Способъ, даанный Петтенкоферомъ для опредѣленія углекислоты въ воздухѣ жилыхъ помѣщеній, наиболѣе пригоденъ для нашихъ цѣлей по легкости производства и по простотѣ устройства необходимыхъ для этого снарядовъ.

По способу Петтенкофера сухая стеклянка известной ёмкости (около 5—6 литр.) наполняется подлежащимъ изслѣдованію воздухомъ, и затѣмъ углекислота поглощается взбалтываніемъ съ точно измѣреннымъ объемомъ баритовой воды известной концентраціи. Титрованіемъ оставшагося ненасыщеннымъ ѣдкаго барита щавелевой кислотой легко находить количество углекислоты, заключающееся въ изслѣдуемомъ воздухѣ. Наполненіе стеклянки испытуемымъ воздухомъ совершается въ изслѣдуемомъ помѣщеніи, причемъ онъ довольно долго (не менѣе 5 минутъ) вдвигается въ нее посредствомъ раздувательнаго мѣха, наконечникъ котораго удлиняется стеклянной трубкой, доходящей до дна стеклянки. Въ то же время должно озаботиться, чтобы въ горлышкѣ стеклянки, черезъ которое проходитъ стеклянная трубка, оставался свободный промежутокъ для выхода находящагося въ ней воздуха. Когда мы увѣрены, что весь воздухъ, находившійся прежде въ стеклянкѣ, вытѣсненъ изслѣдуемымъ воздухомъ, то въ нее вливаютъ, смотря потому болѣе или меньшее количество углекислоты можетъ быть ожидаемо, отъ 15 до 50 куб. сант. протитрованного баритоваго раствора, закрываютъ стеклянку каучуковымъ колпачкомъ и затѣмъ сильно и долго взбалтываютъ. Послѣ того въ измѣренномъ объемѣ просвѣтленной отстаиваніемъ баритовой воды опредѣляютъ количество оставшагося ѣдкаго барита. Употребляемый для этой цѣли баритовый растворъ не долженъ быть слишкомъ концентрированъ. Крѣпость его устанавливаютъ обыкновенно такъ, чтобы 1 куб. сант. его соответствовалъ 1 куб. сант. нормальнаго раствора щавелевой кислоты. Послѣдній содержитъ въ литрѣ 2,8636 грм. чистой щавелевой кислоты; каждый куб. сант. его соответствуетъ 1 миллиграмму углекислоты. Если, напр., въ стеклянку, вмѣщающую 5 литровъ, влито было 15 куб. сант. баритоваго раствора и затѣмъ при

¹⁾ Gasometrische Methoden, Braunschweig, Vieweg, 1857.

титрованіи 10 куб. сант. снова просвѣтленной баритовой воды потреблено было 2 куб. сант. раствора щавелевой кислоты, т. е. 3 куб. сант. на все количество баритовой воды, то находящаяся въ стеклянкѣ углекислота соотвѣтствуетъ 12 куб. сант. раствора щавелевой кислоты, такъ что вся стеклянка или 5 литровъ находившагося въ ней воздуха содержали 12 миллиграммъ углекислоты. Указателемъ при титрованіи баритоваго раствора служить куркумовая бумага, на которую помѣщаютъ по каплѣ послѣ каждого прибавленія раствора щавелевой кислоты. Кислота должна быть прибавляема до тѣхъ поръ, пока взятая капля жидкости не перестанетъ окружаться на бумагѣ буроватой каймой ¹⁾. Ф. Р. Шульце помѣщаетъ самую куркумовую настойку въ баритовый растворъ. Шульце и Мэркеръ прибавляютъ къ послѣднему нѣсколько капель спиртнаго раствора розоловокислаго кали и узнаютъ наступленіе кислой реакціи по переходу краснаго цвѣта въ желтый. И при этомъ способѣ опредѣленія должно, конечно, обращать вниманіе на температуру и высоту барометра во время производства опыта, для чего указаны уже выше необходимыя данныя.

§ 94. *Окись углерода* есть одинъ изъ важнѣйшихъ продуктовъ несовершеннаго сгоранія угля или углерода, содержащагося въ органическихъ веществахъ (составная часть такъ называемаго угарнаго чада, газа доменныхъ печей и газовъ, развивающихся

¹⁾ Куркумовая бумага готовится изъ шведской фильтровальной бумаги, смачиваемой настоемъ куркумы. Последняя должна быть растворена въ спиртѣ, свободномъ отъ всякой кислоты.—Растворъ щавелевой кислоты долженъ быть сохраняемъ въ маленькихъ стеклянкахъ (емкостью около 100 куб. сант.) и притомъ въ темнотѣ; подъ вліяніемъ свѣта столь разведенные растворы щавелевой кислоты постепенно разлагаются. Баритовая вода, титръ которой устанавливается по раствору щавелевой кислоты, должна быть приготовляема изъ возможно чистаго ѣдкаго барита, который не долженъ особенно содержать даже и слѣдовъ ѣдкаго кали или ѣдкаго натра. 1 литръ баритоваго раствора содержитъ приблизительно 7 граммъ гидрата окиси барія. Для смѣсей, богатыхъ содержаніемъ углекислоты, можно употреблять нѣсколько болѣе концентрированный растворъ, такъ чтобы 30 куб. сант. его отвѣчали 90 миллигрм. углекислоты. Баритовые растворы сохраняются въ стеклянкахъ, откуда они берутся въ шпигетки изъ сифона съ зажимнымъ краномъ, тогда какъ входящій воздухъ проходить предварительно чрезъ кусочки пемзы, смоченные калийнымъ щелокомъ.

при другихъ металлургическихъ процессахъ, свѣтильнаго газа ¹⁾ и т. д.). До сихъ поръ не доказано, чтобы она была постоянной составной частію атмосфернаго воздуха. Окись углерода должна быть также считаема ядомъ, который особенно легко поступаетъ въ тѣло черезъ легкія и дѣйствуетъ на кровь ²⁾. Фактъ заключается въ томъ, что кровяныя тѣльца могутъ связывать окись углерода и что она вытѣсняетъ изъ крови объемъ кислорода, равный ей собственному объему ³⁾. Если поэтому причиной смерти при отравленіи окисью углерода должно считать потерю кровью кислорода, то связанное съ этимъ разстройство въ процессахъ горѣнія въ организмѣ не должно быть всё-таки считаемо единственной причиной смерти (см. объ этомъ у Клебса 1. с.). По крайней мѣрѣ часть окиси углерода остается въ крови отравленныхъ ею животныхъ неразложившеюся въ теченіи нѣсколькихъ дней.

§ 95. При пропусканіи кислорода или атмосфернаго воздуха черезъ такую кровь Эйленбергъ наблюдалъ, что часть окиси углерода (хотя, конечно, весьма малая), снова выдѣляется. Когда онъ пропускалъ газъ (прошедшій чрезъ кровь) продолжительное время черезъ разведенный растворъ хлористаго палладія ⁴⁾, то получалъ въ немъ обильный бархатисто-черный осадокъ, какой обыкновенно происходитъ при пропусканіи окиси углерода чрезъ растворъ палладія. Кюне ⁵⁾ оспариваетъ это мнѣніе Эйленберга. Во всякомъ случаѣ оно едва ли можетъ согласоваться съ давно уже извѣстной способностью окиси углерода прямо вытѣснять кислородъ изъ крови.

¹⁾ Объ отравленіи свѣтильнымъ газомъ см. монографію Кярхгофера, 1864.

²⁾ Такъ какъ окись углерода трудно растворима въ водѣ, то дѣйствіе ея въ кишечномъ каналѣ не изучено еще такъ хорошо, какъ, напр., дѣйствіе сѣроводорода, углекислоты и т. д.

³⁾ Объ отношеніи окиси углерода къ крови см. *Клода Бернара*, *Leçons sur les effets des subst. toxiques etc.*, Paris, 1857, стр. 174; далѣе статьи *Лотара Мейера* въ *Henle und Pfeuffer's Zeitschr. für rat. Med.*, 1858 и *Навроцкого* въ *Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem.*, т. 1, стр. 117. — О привадкахъ отравленія окисью углерода см. у *Клебса* въ *Arch. für path. Anat.*, т. 32, стр. 451 и у *Делорена* въ *Gazette méd. de Strasbourg*, 1868, n° 2.

⁴⁾ Концентрація раствора не обозначена точно; онъ долженъ имѣть цвѣтъ стараго рейнвейна.

⁵⁾ См. *Arch. f. path. Anat.*, т. 34, стр. 214; а также возраженіе Эйленберга въ *Berliner klin. Wochenschr.*, 1866, n° 22.

Кровь отравленныхъ окисью углерода отличается ярко-краснымъ, иногда почти розовымъ, цвѣтомъ ¹⁾. Въ пѣнѣ бычьей крови, обработанной окисью углерода, Гоппе-Зейлеръ наблюдалъ фіолетовый оттѣнокъ; Эйленбергъ — болѣе киноварно-красный. Подъ вліяніемъ окиси углерода кровь долѣе удерживаетъ свой красный цвѣтъ, чѣмъ кровь отравленнаго синильной кислотой, имѣющая вообще нѣкоторое сходство съ первой. Сильно разведенная кровь, измѣненная окисью углерода, при изслѣдованіи въ спектральномъ аппаратѣ, даетъ двѣ абсорбціонныя полосы, почти совершенно совпадающія съ полосами крови, содержащей кислородъ. Отъ прибавленія нѣсколькихъ капель двухсѣрнистаго аммонія полосы эти не исчезаютъ даже въ теченіи нѣсколькихъ дней ²⁾, тогда какъ обыкновенная кровь при подобномъ условіи уже по прошествіи нѣсколькихъ минутъ оставляетъ только одну полосу поглощенія, которая замѣчается въ промежуткѣ между двумя, прежде бывшими, полосами. Положеніе обѣихъ полосъ будетъ ясно изъ нижеслѣдующаго. Скала спектроскопа при опытѣ, описанномъ Гоппе-Зейлеромъ, была установлена такъ, что линія С солнечнаго спектра совпадала съ 61 дѣленіемъ, линія D съ 80, E съ 106, b съ 111, F съ 130,5, G приблизительно съ 179—180. Кровь, содержащая кислородъ и разведенная водою, давала одну полосу поглощенія отъ 81 до 87 дѣленія и другую отъ 91 до 106. Спектръ былъ видимъ до 148. По прибавленіи сѣрнистаго аммонія получалась полоса поглощенія отъ 82 до 97 и нѣкоторое затемнѣніе спектра отъ 77 до 82, а также отъ 97 до 99. Спектръ былъ ясенъ почти до 155. Кровь, подвергнутая дѣйствию окиси углерода, дала полосы отъ 82 до 90 и отъ 95 до 106. Спектръ былъ ясенъ до 160. Толщина слоя жидкости равнялась при всѣхъ опытахъ 1 сант. По Эйленбергу, оптическія свойства крови, измѣненной окисью углерода, остаются опредѣлимыми даже тогда, когда она высохнетъ и затѣмъ (по прошествіи нѣсколькихъ недѣль) будетъ снова разведена водою. Я также часто наблюдалъ въ крови отравленныхъ реакціи на окись углерода, даже послѣ долговременнаго сохраненія крови.

¹⁾ Ch. Centralbl., Jhg. I (N. F.), стр. 263.

²⁾ См. Zeltschr. f. anal. Chem., Jahrg. 3, стр. 432 и 439, а также вышеупомянутое сообщеніе Гоппе о свойствахъ красящаго вещества крови въ Virchow's Arch. für path. Anat., т. 23 и 29 и, наконецъ, статью Стокса въ Phil. Mag., 1864, стр. 391.

При кипяченіи кровь, измѣненная окисью углерода, даетъ кирпичноокрасный свертокъ, тогда какъ въ обыкновенной крови послѣдній имѣетъ сѣроватобурое окрашиваніе. Дефибрированная кровь, измѣненная окисью углерода, будучи обработана двойнымъ объемомъ натроннаго щелока (уд. вѣса 1,3), даетъ красную, свернувшуюся массу, имѣющую въ тонкихъ слояхъ цвѣтъ, колеблющійся отъ суриковаго до киноварнаго. Обыкновенная кровь даетъ при томъ-же условіи черную слизистую массу, окрашенную въ тонкихъ слояхъ въ зеленовато-бурый цвѣтъ. Только-что описанная смѣсь крови, измѣненной окисью углерода, становится, по Эйленбергу, отъ прибавленія хлористаго кальція карминовокрасной ¹⁾ (смѣсь изъ обыкновенной крови, а также изъ крови животныхъ, отравленныхъ сильной кислотой, даетъ при подобныхъ условіяхъ грязнобурое окрашиваніе); хлористый аммоній, хлористый натрій, хлористый барій, хлористый свинецъ и полухлористое олово окрашиваютъ ту же смѣсь въ ярко-красный цвѣтъ (при чистой крови—въ темнокрасный); сулема окрашиваетъ ее въ персико-красный цвѣтъ (при обыкновенной крови въ грязно-красный). Я испробовалъ большую часть этихъ реакцій на крови отравленныхъ людей и получилъ весьма удовлетворительные результаты.

§ 96. Упомянутая уже выше реакція окиси углерода на растворъ хлористаго палладія могла бы быть употреблена также и для открытія окиси углерода *въ воздухѣ*. Кислородъ, азотъ и углекислота не даютъ такого осадка. Амміакъ и сѣроводородъ могли бы, конечно, также дать черный осадокъ въ растворѣ хлористаго палладія, но при повтореніи опыта всегда можно предварительно удалить амміакъ разведенной сѣрной кислотой, а сѣроводородъ растворомъ уксуснокислаго свинца. Хотя водородъ при долговременномъ пропусканіи также возстановляетъ растворъ хлористаго палладія, но дѣйствіе его гораздо медленнѣе, чѣмъ дѣйствіе окиси углерода.

Испытуемый воздухъ медленно пропускаютъ, лучше всего при помощи аспиратора чрезъ налитый въ колбу растворъ хлористаго палладія, заставивъ его предварительно пройти, если

¹⁾ Лучше всего брать: 1 объемъ крови, 2 объема натроннаго раствора (уд. в. 1,3) и 2 1/2 объема раствора хлористаго кальція (1:3).

опасаются присутствія амміака или сѣроводорода, чрезъ подобныя-же стеклянки, наполненныя одна растворомъ уксуснокислаго свинца, а другая разведенной сѣрной кислотой. Здѣсь я долженъ только замѣтить, что нѣкоторые углеводороды, встрѣчающіеся, напр., въ свѣтильномъ газѣ, также возстановляютъ растворы палладія, такъ что проба эта пригодна только тогда, когда они отсутствуютъ.

§ 97. Окись углерода есть безцвѣтный, несгущаемый газъ, съ уд. в. 0,969. Она горитъ синимъ пламенемъ; въ смѣси съ кислородомъ вспыхиваетъ при зажиганіи, при чемъ происходитъ углекислота. 100 объемовъ воды растворяютъ при 0° 3,287 объема окиси углерода; столько же частей алкоголя растворяютъ 20,443 объема окиси углерода. Растворъ полухлористой мѣди въ соляной кислотѣ или амміакѣ поглощаетъ значительное количество описываемаго газа, при чемъ выдѣляется легко разлагающееся кристаллическое соединеніе. Химическая сторона дѣйствія окиси углерода на хлористый палладій еще недостаточно изучена и потому мы не можемъ пользоваться найденнымъ результатомъ для количественнаго опредѣленія окиси углерода.

§ 98. Для *количественнаго* опредѣленія окиси углерода въ воздухѣ, помѣщаютъ нѣкоторый объемъ его надъ ртутью, извлекаютъ изъ него предварительно кислородъ посредствомъ пирогалловокислаго кали и затѣмъ вводятъ шарики изъ *parisot* *masché*, пропитанные растворомъ полухлористой мѣди; по уменьшенію объема газовой смѣси вычисляютъ количество окиси углерода. Гораздо лучше еще, въ замкнутомъ такимъ образомъ объемѣ газовой смѣси, превращать окись углерода въ углекислоту, что можетъ быть достигаемо вспынками вводимого гремучаго газа. Въ этомъ отношеніи я ссылаюсь на упомянутое выше руководство Булзена.

Если пропускать окись углерода чрезъ умѣренпо концентрированный растворъ хромовой кислоты, то уже при обыкновенной температурѣ она вполне превращается въ углекислоту (К. Людвигъ). Этой реакціей можно бы, быть можетъ, воспользоваться для количественнаго опредѣненія окиси углерода въ комнатномъ воздухѣ и т. д. Воздухъ слѣдовало бы для этой цѣли медленно проводить помощію аспиратора сначала чрезъ кали-аппаратъ, а затѣмъ чрезъ трубку ¹⁾, въ которой находятся кусочки немзы, смоченные крѣпкимъ растворомъ хромовой кислоты. Наконецъ, по высушиваніи прошедшаго чрезъ трубку газа образо-

¹⁾ Объ устройствѣ такой трубки см. въ *Ann. d. Ch. u. Ph.*, т. 162, стр. 50, 1872.

вавшаяся углекислота могла бы быть опредѣлена посредствомъ взвѣшеннаго кали-аппарата. Болотный газъ не измѣняется растворомъ хромовой кислоты; этиленъ только весьма малою частію превращается въ углекислоту ¹⁾).

Сѣроводородъ.

§ 99. Сѣроводородъ также можетъ быть отнесенъ къ числу описываемыхъ ядовъ, какъ вещество, которое можетъ быть примѣнено въ значительномъ количествѣ къ атмосферному воздуху и за тѣмъ, будучи вдыхаемо, дѣйствуетъ на человѣка и животныхъ въ высшей степени вредно. Относительно нахождения его здѣсь должно указать только на содержаніе сѣроводорода въ газахъ, развивающихся при гніеніи органическихъ веществъ (клоаки), далѣе въ газахъ, выделяемыхъ животными, и въ продуктахъ нѣкоторыхъ техническихъ производствъ (сѣроводородъ въ неочищенномъ свѣтильномъ газѣ и т. д.).

§ 100. По видимому, и при отравленіяхъ сѣроводородомъ происходитъ особаго рода дѣйствіе его на кровь. Последняя послѣ смерти болѣею частію оказывается темнокрасною и даже синеваато-черною; кровяныя тѣльца являются угловатыми и разорванными. При разведеніи такой крови большимъ количествомъ воды (50—75 частями) замѣчается зеленовато-черное окрашиваніе. Цвѣтъ нѣкоторыхъ органовъ у отравленныхъ сѣроводородомъ также бываетъ темнѣе, чѣмъ обыкновенно (мозгъ, легкія, печень). При спектроскопическомъ изслѣдованіи крови, измѣненной сѣроводородомъ ²⁾ и разведенной наилучше 60—80 частями воды, Эйленбергъ замѣчалъ, кромѣ обыкновенныхъ двухъ полосъ поглощенія оксигемоглобина, еще третью, лежавшую между линиями Си Ди соотвѣтствовавшую, вѣроятно, полосѣ, появляющейся подъ вліяніемъ сѣрнистаго аммоніа. Равнымъ образомъ онъ видѣлъ, что при разведеніи сѣроводородной крови водою обыкновенныя полосы поглощенія исчезаютъ быстрѣе, чѣмъ при обыкновенной крови. Нужны еще дальнѣйшія изслѣдованія для того, чтобы рѣшить, насколько этими наблюденіями можно воспользоваться для распознаванія отравленія сѣроводородомъ.

¹⁾ См. также у Греана въ *Comp. rend.*, 1873, т. 76, стр. 223.

²⁾ Т. е., подвергнутой дѣйствию сѣроводорода въ тѣла.

§ 101. Непосредственное опредѣленіе сѣроводорода, паходящагося въ крови можетъ быть предпринято только тотчасъ послѣ смерти, такъ какъ позднѣе нельзя быть достаточно увѣреннымъ, что сѣроводородъ не образовался вслѣдствіе наступившаго гніенія. Въ этомъ случаѣ должно стараться вытѣснить ядъ изъ крови, напр., пропусканіемъ азота, и поглотить газъ подкисленнымъ соляной кислотой воднымъ растворомъ мышьяковистой кислоты или растворомъ какой-либо соли кадмія. Въ обоихъ случаяхъ должны произойти желтые осадки. Подобнымъ-же образомъ отыскивается въ желудкѣ сѣрнистыя соединенія калия и т. д. (см. § 548).

§ 102. Уже при весьма малыхъ примѣсяхъ сѣроводорода къ воздуху замѣчается характеристическій запахъ этого вещества, который обыкновенно сравнивается съ запахомъ гнилыхъ яицъ. Полированные мѣдные или серебряныя пластинки быстро покрываются въ такомъ воздухѣ черновато-бурымъ слоемъ сѣрнистаго металла. Бумага, пропитанная растворомъ уксуснокислаго свинца, становится въ немъ черновато-бурой, равно какъ и гипсовые шарики, приготовленные съ примѣсью фосфорнокислаго свинца. Бумага, напитанная растворомъ (подкисленнымъ соляной кислотой) мышьяковистой кислоты или растворомъ сѣрнокислой соли кадмія, дѣлается желтой; полоска бумаги, пропитанная амміачнымъ растворомъ нитропруссиднаго натрія окрашивается въ фіолетово-синій цвѣтъ. Если пропускать испытуемый воздухъ помощію аспиратора чрезъ сосуды, наполненные вышепозванными растворами, то произойдутъ, по крайней мѣрѣ въ растворахъ свинцоваго сахара, мышьяковистой кислоты и сѣрнокислой соли кадмія, осадки, обладающіе названными уже цвѣтами.

§ 103. *Прочія свойства сѣроводорода.*

Сѣроводородъ при обыкновенной температурѣ газообразенъ, безцвѣтенъ, обладаетъ характеристическимъ запахомъ и имѣетъ удѣльный вѣсъ $\approx 1,178$. Сильнымъ давленіемъ или отнятіемъ тепла онъ можетъ быть полученъ въ жидкомъ и даже твердомъ видѣ. Вода растворяетъ его довольно легко (при $+10^\circ$, его коэффициентъ поглощенія $\approx 3,3858$); алкоголь поглощаетъ его въ гораздо большемъ количествѣ. Водный растворъ легко разлагается въ присутствіи атмосфернаго воздуха, съ выдѣленіемъ сѣры. Сѣроводородъ окрашивается въ красный цвѣтъ синій лакмусъ. Будучи зажженъ, онъ сгораетъ синимъ пламенемъ въ сѣрнистую кислоту и воду. Большая часть оснований (калій, натрій, окись свинца) поглощаютъ сѣроводородъ съ образованіемъ сѣрнистыхъ металловъ; болѣе сильныя окисляющія вещества (азотная,

хромовая кислота и т. д.) разлагают сѣроводородъ, при чемъ отчасти окисляются обѣ его составныя части, отчасти же только одинъ водородъ, а сѣра выдѣляется въ чистомъ видѣ. Хлоръ, бромъ и іодъ дѣйствуютъ такимъ-же образомъ. Соли окиси желѣза возстапвляются сѣроводородомъ въ соли закиси. Обѣ отношенія сѣроводорода къ остальнымъ металлическимъ растворамъ будетъ сказано ниже (§§ 341—343), равно какъ и обѣ распознаванія важныхъ для насъ сѣрнистыхъ соединений.

§ 104. Для количественнаго опредѣленія сѣроводорода, находящагося въ воздухѣ, можно употреблять способъ, предложенный Моромъ ¹⁾. Посредствомъ аспиратора просасываютъ опредѣленное количество (отъ 2 до 5 литровъ) изслѣдуемаго воздуха черезъ двѣ, соединенныя между собою, колбы, въ каждой изъ которыхъ находится по 20 куб. сан. разведеннаго натроннаго щелока ²⁾ (приблизительно 1 : 6). Стеклянные трубки, по которымъ газъ долженъ входить въ стеклянки, должны оканчиваться близъ дна послѣднихъ, чтобы газъ проходилъ черезъ возможно высокій слой жидкости. Газъ долженъ проходить чрезъ жидкость медленно, маленькими пузырьками. По прохожденіи черезъ аппаратъ необходимаго количества газа, содержимое обѣихъ стеклянокъ обрабатывается точно измѣренными количествами раствора мышьяковисто-кислаго натра (4,95 граммъ чистой мышьяковистой кислоты растворяютъ съ 20—25 грм. чистаго кристаллизованнаго углекислаго натра въ кипящей водѣ, такъ чтобы всей смѣси получился одинъ литръ; въ первую стеклянку вливаютъ 10—20 куб. сант. раствора, во вторую около половины этого количества) и затѣмъ слегка пересыщается соляной кислотой. Происходитъ осадокъ сѣрнистаго мышьяка, который отфильтровываютъ, разведя предварительно употребленный натронный растворъ 10-кратнымъ количествомъ перегнанной воды. Фильтрація производится черезъ несмоченную фильтру, профильтрованная жидкость собирается въ сухую стеклянку ³⁾. Отъ фильтрата берутъ 100 куб. сант. и опредѣляютъ въ немъ оставшуюся неразложенной мышьяковистую кислоту титрованіемъ іоднымъ растворомъ. Съ этою цѣлью прежде всего свободная ки-

¹⁾ Lehrb. d. Titrimethode., 2 Aufl., стр. 303.

²⁾ Такой натръ долженъ быть чистъ, а именно, будучи пересыщенъ сѣрной кислотой, онъ не долженъ давать окрашиванія отъ прибавленія одной капли іоднаго клейстера.

³⁾ Если во второй стеклянкѣ, какъ это чаще случается, не образуется осадка, то содержимое ея болѣе не употребляется. Если же осадокъ образуется, то передъ разведеніемъ водою обѣ жидкости смѣшиваютъ.

слота насыщается чистым углекислым натромъ, затѣмъ къ жидкости прибавляется нѣсколько капель крахмального клейстера (1 часть крахмала, сваренная со 100 чч. перегнанной воды) и, наконецъ, до тѣхъ поръ прибавляютъ протитрованного іоднаго раствора (12,7 грам. чистаго іода, растворенныхъ помощію 18 грам. іодистаго калия, свободнаго отъ іодноватой кислоты, въ 1 литръ воды), пока не появится синяго окрашиванія отъ іодистаго крахмала. Каждый куб. сант. іоднаго раствора соотвѣтствуетъ 1 куб. сант. первоначально употребленнаго раствора мышьяковисто-кислаго натра. Каждый куб. сант. послѣдняго отвѣчаетъ 0,00255 грам. сѣроводорода. Представимъ себѣ, что первоначально взято было 30 куб. сант. мышьяковистаго раствора, затѣмъ количество это по выдѣленіи сѣрнистаго мышьяка было разведено до 300 куб. сант. и для вторичнаго титрованія мышьяковистой кислоты, находящейся въ 100 куб. сант. этого разведеннаго раствора, потребовалось 4 куб. сант. іоднаго раствора; слѣдовательно, $3 \times 4 = 12$ куб. сант. изъ 30 куб. сант. мышьяковаго раствора, остались ненасыщенными. Сѣроводородомъ потреблено, стало быть, $30 - 12 = 18$ куб. сант. мышьяковаго раствора; слѣдовательно, въ изслѣдованномъ количествѣ воздуха содержится $18 \times 0,00255$ грам. сѣроводорода, т. е., 0,0459 грам. При 760 мм. барометрическаго давленія и при 0° 1 литръ сѣроводорода вѣситъ 1,53 грам. Если бы при одномъ опытѣ взятый мышьяковый растворъ былъ вполнѣ разложенъ сѣроводородомъ, то слѣдовало бы, конечно, произвести второй опытъ съ большимъ количествомъ этого раствора.

Сѣрнистая кислота (сѣрнистый ангидридъ).

§ 105. Вещество это при обыкновенной температурѣ также газообразно и также можетъ встрѣчаться, какъ примѣсь въ атмосферному воздуху, сообщался ему нѣкоторыми техническими производствами (обжиганіе сѣрнистыхъ металловъ, бѣленіе тканей, окуриваніе сѣрой винныхъ бочекъ и т. д.). И при сѣрнистой кислотѣ въ особенности должно опасаться отравленій вслѣдствіе вдыханій этого газа, хотя должно замѣтить, что и водный ея растворъ, нѣкоторыя соли и т. д., будучи введены въ кишечный каналъ, тоже могутъ повлечь за собой вредныя послѣдствія.

§ 106. Ближайшее *дѣйствіе* сѣрнистой кислоты при ея вдыханіи обнаруживается на дыхательныхъ органахъ, которые по этому послѣ смерти находятся сильно измѣненными (легкія и слизистая оболочка дыхательныхъ путей окрашиваются въ сѣроватобурокрасный цвѣтъ, легочная паринхима является отековой). Кромѣ того, заслуживаетъ вниманія дѣйствіе ея на кровь, которая послѣ смерти имѣетъ грязноватый, бурокрасный цвѣтъ; кровяныя тѣльца неизмѣнены (см. у Эйлепберга). Если и вѣроятно, что сѣрнистая кислота дѣйствуетъ вредно главнымъ образомъ по своему средству съ кислородомъ, т. е., что она окисляется въ крови въ сѣрную кислоту, то свойства эти еще не могутъ быть примѣнены для распознаванія отравленія этой кислотой.

§ 107. Сѣрнистая кислота безцвѣтна, газообразна, обладаетъ характеристическимъ рѣзкимъ запахомъ и кислой реакціей на лакмусъ. Удѣльный вѣсъ ея при 0° и обыкновенномъ барометрическомъ давленіи = 2,253. При —10° она представляетъ безцвѣтную жидкость, при болѣе низкой температурѣ кристаллична. Въ водѣ она легко растворима (1 объемъ воды при 10° растворяетъ 56,6 объемовъ сѣристой кислоты). Алкоголемъ она поглощается въ гораздо болѣе большомъ количествѣ. Насыщенный водный растворъ имѣетъ рѣзко кислый вкусъ, реагируетъ на лакмусъ также, какъ и кислота, при 0° постепенно выдѣляетъ безцвѣтный кристаллическій гидратъ и превращается мало по малу при доступѣ воздуха въ сѣрную кислоту. Газообразная кислота также медленно окисляется кислородомъ, особенно въ присутствіи пористыхъ тѣлъ, переходя въ сѣрную кислоту. Окисляющія средства (азотная кислота, хлоръ и т. д.) также превращаютъ ее въ сѣрную кислоту. Перекись свинца образуетъ съ сѣрнистой кислотой сѣрнокислую окись свинца, чѣмъ и пользуются для количественнаго ея опредѣленія въ газовыхъ смѣсяхъ. Сѣрнистая кислота есть одно изъ сильнѣйшихъ возстановляющихъ средствъ, какими мы обладаемъ. Она возстановляетъ сѣлему въ разведенномъ тепломъ растворѣ въ каломель, соли окиси желѣза въ соли закиси.

§ 108. Въ *воздухѣ*, содержащемъ сѣрнистую кислоту, полоска бумаги, смоченная растворомъ азотнокислой закиси ртути, чернѣетъ. Эта весьма чувствительная проба примѣнима только тогда, когда въ воздухѣ не содержится ни амміака, ни сѣроводорода. На многія органическія вещества сѣрнистая кислота дѣйствуетъ обезцвѣчивающимъ образомъ (фернамбукъ). Растворъ іодоватокислаго кали и крахмала становится подъ вліяніемъ сѣрнистой кислоты синимъ. Съ весьма разведенными ¹⁾ растворами

¹⁾ Концентрированные растворы не дѣйствуютъ въ этомъ смыслѣ другъ на друга. Іодный растворъ, употребляемый для опредѣленія сѣроводорода (§ 104), пригоденъ и для этого опыта. Растворъ сѣристой кислоты долженъ содержать въ 100 куб. сант. не болѣе 0,04 грам. безводной кислоты.

іода сѣрнистая кислота разлагается, образуя сѣрную кислоту и іодистый водородъ, такъ что іодный растворъ, послѣ дѣйствія сѣрнистой кислоты, не синѣетъ болѣе отъ крахмального клейстера. Реакціей этой пользуются для *количественнаго опредѣленія* сѣрнистой кислоты, и именно въ водныхъ растворахъ. 1 куб. сант. іодпаго раствора, описаннаго въ § 104, соответствуетъ 0,0032 грм. сѣрнистой кислоты. Металлическая мѣдь покрывается въ водномъ растворѣ сѣрнистой кислоты чернымъ слоемъ сѣрнистой мѣди (см. § 358, V).

§ 109. Нѣкоторыя изъ солей сѣрнистой кислоты употребляются въ медицинѣ. Соли кали, натра и амміака легко растворимы въ водѣ; соли магnezіи, окиси цинка и закиси желѣза растворимы нѣсколько труднѣе; еще труднѣе растворимы соли извести и барита. Растворы сѣрнистокислыхъ солей развиваютъ съ соляной кислотой запахъ сѣрнистой кислоты, а, будучи обработаны цинкомъ и соляной кислотой, выделяютъ сѣроводородъ; тоже самое происходитъ съ соляной кислотой и полухлористымъ оловомъ. Хлористый барій даетъ въ нейтральныхъ сѣрнистокислыхъ соляхъ бѣлый осадокъ, растворимый въ соляной кислотѣ.

Яды изъ группы галондовъ.

Общія замѣчанія.

§ 110. Въ эту группу мы соединяемъ элементы: хлоръ, бромъ и іодъ. Всѣ три, дѣйствуя на тѣло въ несвязанномъ состояніи, обладаютъ весьма энергическими свойствами, тогда какъ извѣстны нѣкоторыя соединенія ихъ, которыя дѣйствуютъ вредно только въ весьма большихъ дозахъ или даже едва могутъ быть названы ядами. Въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ вещества эти сходны съ описанными въ предыдущей группѣ, но имѣютъ свои особенности, относящіяся къ способамъ ихъ открытія.

Хлоръ.

§ 111. Случайныя отравленія хлоромъ встрѣчались неоднократно и при томъ всѣ были такого свойства, что хлоръ дѣйствовалъ въ газообразной формѣ, въ томъ видѣ, какъ онъ употребляется при нѣкоторыхъ химическихъ процессахъ (фабрикація хлорной извести, быстрое бѣленіе тканей, дезинфекція и т. д.). Внутреннее употребленіе применяемой въ медицинѣ *хлорной*

воды (aqua chlori, liquor chlori, chlorum liquidum) до сихъ поръ не было еще причиной отравленія. Напротивъ, здѣсь мы должны обратить вниманіе на нѣкоторыя соединенія хлора, употребляемыя въ технику, которыя, какъ напр. *хлорная известь*, *Лабарракова вода* (хлорноватистокислый натръ и хлористый натрій) и *Жавелева вода* (хлорноватистокислосое кали и хлористый калий), выделяютъ хлоръ и одипаково съ нимъ дѣйствующую хлорноватистую кислоту уже и подъ вліяніемъ слабыхъ кислотъ, даже углекислоты воздуха.

§ 112. *Припадки* отравленія хлоромъ, на сколько они насъ интересуютъ, весьма мало изучены. Преимущественно извѣстно дѣйствіе его на нѣкоторыя части дыхательнаго аппарата. Чиханіе, кашель, отдышка, судорога гортанной щели, иногда увеличенное отдѣленіе слизи, кровавистая мокрота и т. д. суть болѣею частію первые признаки происшедшаго отравленія, въ дальнѣйшемъ теченіи котораго замѣчаются болѣе или менѣе явственно выраженыя явленія воспаленія гортани и бронхъ или же пневмоніи. Припадки эти сводятся на химическія измѣненія тканей, подвергнувшихся дѣйствію хлора. Брикъ ¹⁾ (Bryk) утверждаетъ, что на нихъ образуется тонкій, расплывающійся струнъ и что пораженные эпителий и соединительная ткань подвергаются жировому перерожденію. При вскрытіи находили иногда (у кроликовъ) цвѣтъ легкихъ измѣненнымъ; именно нижнія доли ихъ оказывались ярко желтыми, усаженными черными пятнами; консистенція ткани также измѣнялась, иногда часть легкаго являлось какъ бы высушенною. При опытахъ надъ животными, которымъ хлорная вода вводилась въ большихъ пріемахъ въ кишечный каналъ, дѣйствіе хлора иногда усиливалось до развитія воспаленія желудка и кишечника, стѣнки которыхъ оказывались соотвѣтственнымъ образомъ измѣненными.

Продукты химическихъ процессовъ, происходящихъ при дѣйствіи хлора на ткани животнаго тѣла, еще недостаточно изучены. Иногда кажется, что и здѣсь, какъ это часто бываетъ внѣ тѣла, хлоръ дѣйствуетъ, замѣщая водородъ, при чемъ половина его вступаетъ въ органическое соединеніе, а другая половина съ выдѣлившимся водородомъ даетъ соляную кислоту. Часто, одна-

¹⁾ Arch. f. path. Anat., т. 18, стр. 377. Объ отравленіи одной дѣвочки см. въ Dublin Quarterly Journ., 1870, стр. 116.

ко-же, дѣйствіе хлора можно понимать и такъ, что онъ прежде всего разлагаетъ воду, присоединяетъ къ себѣ водородъ, а освободившійся кислородъ *in statu nascenti* дѣйствуетъ окислительно на имѣющіяся органическія вещества. Но какъ бы ни понимались эти реакціи, во всякомъ случаѣ можно утверждать, что химическій процессъ совершается довольно быстро, и что въ весьма скоромъ времени хлоръ болѣе не находится въ свободномъ состояніи. Едва ли вѣроятно, чтобы много свободного хлора поступало въ кровь и, совершенно невѣроятно, чтобы, какъ утверждаетъ Валасъ (Walace), онъ въ этомъ видѣ переходилъ въ мочу. Всегда или по крайней мѣрѣ въ большинствѣ случаевъ онъ переходитъ въ кровь только по превращеніи въ соляную кислоту и выдѣляется съ мочей и каломъ въ видѣ хлористыхъ соединений. Впрочемъ, въ цитируемомъ ниже случаѣ, въ Дублинѣ, наблюдали запахъ хлора при вскрытіи черепной полости.

§ 113. Такъ какъ уже относительно небольшихъ количества свободного хлора могутъ дѣйствовать весьма сильно, то едва ли когда-либо въ увеличенномъ содержаніи хлора въ выдѣленіяхъ можно найти средство доказать отравленіе хлоромъ. Если даже хлоръ былъ примѣшанъ къ какой-либо пищѣ или паптку, то и тогда онъ скоро разлагается и ускользаетъ отъ опредѣленія. Легче уже удастся опредѣленіе въ томъ случаѣ, когда произошло отравленіе (напр., по ошибкѣ) однимъ изъ вышеупомянутыхъ обильныхъ соединений. Хотя до сихъ поръ также немного наблюдалось подобныхъ случаевъ ¹⁾, но такъ какъ всѣ эти соединения разлагаются уже кислотами, находящимися въ желудочномъ сокѣ, а водные растворы ихъ могутъ производить хотя менѣе энергичныя химическія измѣненія, но сходныя съ измѣненіями отъ хлора, то уже напередъ можно предсказать тѣже признаки, какъ и при послѣднемъ. Дѣйствіе этихъ соединений обнаруживается медленно; смертельный исходъ наступаетъ только тогда, когда въ желудокъ попадаютъ значительныя ихъ количества. Въ послѣднемъ случаѣ можно надѣяться найти въ рвотѣ или въ содержимомъ желудка и кишокъ остатокъ неразложившагося яда, въ особенности же когда это была хлорная известь. При подобныхъ условіяхъ должно обращать вниманіе на запахъ хлора или

¹⁾ Объ отравленіи Жавелевой водой см. у Тардѣ-Руссена.

хлорноватистой кислоты, которымъ должны обладать названныя вещества. При обливаніи части одного изъ послѣднихъ разведенной сѣрной кислотой, запахъ хлора долженъ обнаруживаться явственнѣе, особенно при нагреваніи; иногда можетъ быть замѣченъ зеленоватожелтый цвѣтъ хлорнаго газа, при чемъ, однако, можно впасть и въ ошибку. Если въ изслѣдуемомъ объектѣ будетъ находиться какое-либо хлористое соединеніе (поваренная соль) одновременно съ перекисью марганца, хлорноватокислымъ кали и т. п., то соединенія эти съ сѣрной кислотой могутъ также выдѣлять хлоръ. При отравленіи обильными солями должно бы также изслѣдовать объектъ на ненормально большое содержаніе солей извести, кали или натра.

§ 114. Если желаютъ опредѣлить присутствіе свободного хлора въ данномъ *воздухѣ* ¹⁾, то прежде всего должно обращать вниманіе на *характеристическій запахъ*, замѣтный даже при небольшомъ разведеніи. Цвѣтъ газа можетъ быть замѣченъ только въ смѣсяхъ, весьма богатыхъ хлоромъ. Полоска бумаги, пропитанная растворомъ іодистаго калия и крахмальнымъ клейстеромъ, въ атмосферѣ, содержащей хлоръ, тотчасъ-же синеетъ. Синій цвѣтъ исчезаетъ при продолжающемся дѣйствіи хлора (тоже явленіе можетъ быть вызвано озономъ и азотистой кислотой, а также азотноватымъ ангидритомъ). Полоска бумаги, пропитанная растворомъ лакмуса или индиго, обезцвѣчивается тѣмъ скорѣе, чѣмъ больше хлора содержится въ данной атмосферѣ. Металлическое серебро покрывается въ такой атмосферѣ слоемъ хлористаго серебра, которое при дѣйствіи свѣта вскорѣ чернѣетъ, и цвѣтъ этотъ не исчезаетъ отъ амміака (отличіе отъ сѣрнистаго серебра).

§ 115. *Хлоръ* при обыкновенной температурѣ газообразенъ, имѣетъ зеленовато-желтый цвѣтъ, своеобразный запахъ и вкусъ. Удельный вѣсъ хлора при обыкновенной температурѣ = 2,433. При -40° онъ сгущается въ темно-желтую жидкость. Вода при $+8^{\circ}$ растворяетъ тройной объемъ хлорнаго газа, при высшихъ же и низшихъ температурахъ растворяющая способность ея уменьшается; при 0° изъ воднаго раствора выдѣляется кристаллическій гидратъ хлора.

§ 116. *Хлорная вода* имѣетъ желтоватый цвѣтъ. Она обладаетъ характеристическимъ запахомъ хлора и имѣетъ цивилищій вкусъ. Официальная по Фармакопѣ хлорная вода должна содержать въ 1 унціи 2 грама хлора.

¹⁾ Или въ такомъ, который получается посредствомъ эластической трубки изъ дыхательнаго горла труна при надавливаніи на грудь.

Она весьма нестойка, весьма быстро разлагается под влиянием свѣта, при чемъ происходитъ соляная кислота. На органическія краски (индиго, лакмусъ) она дѣйствуетъ также, какъ свободный хлоръ, точно также разлагаетъ іодистый калий и, слѣдовательно, окрашиваетъ въ снѣгій цвѣтъ іодный клейстеръ. При избалтываніи со ртутью она должна терять свой запахъ и остальныя реакціи хлора. При обработкѣ избыткомъ амміака, затѣмъ азотной кислотой до кислой реакціи и, наконецъ, азотновислой окисью серебра, происходитъ бѣлый, быстро чернѣющій на воздухѣ, творожистый осадокъ хлористаго серебра.

Хлорная известь, по крайней мѣрѣ когда она приведена въ соприкосновеніе съ водою, должна быть считаемъ соединеніемъ хлорноватистокислой извести и хлористаго кальція, къ которому всегда примѣшано большее или меньшее количество гидрата извести, а часто также и немного хлорноватокислой и углекислой извести. Она образуетъ бѣлый, пылеобразный порошокъ, гигроскопична. При смѣшиваніи съ водою до состоянія мелкой кашицы, первая дѣль изъ названныхъ ея составныхъ частей (и хлорноватокислая известь, легко переходя въ растворъ, тогда какъ большая часть гидрата извести и углекислой извести остается нерастворенною. Уже и водная вытяжка дѣйствуетъ обезцвѣчивающимъ образомъ на лакмусъ и индиго; съ разведенной сѣрною кислотой она выделяетъ хлоръ, количество котораго соответствуетъ суммѣ хлора, входящаго въ составъ хлорноватистокислой (и хлорноватокислой) извести, а также и хлористаго кальція. Соляная кислота выделяетъ количество хлора, вдвое превосходящее то, которое находится въ формѣ хлорноватистокислой или хлорноватокислой солей. При обливаніи твердой хлорной извести названными кислотами происходитъ подобное-же разложеніе; количество освобождаемаго такимъ образомъ (дѣйствительнаго) хлора достигаетъ въ лучшихъ продажныхъ сортахъ до 30%, но встрѣчаются и такіе сорта, гдѣ оно гораздо меньше. Хлорная известь, растворенная въ соляной кислотѣ, должна, по прекращеніи выдѣленія хлора, раздѣлять реакцію, свойственную вообще соединеніямъ кальція (§§ 523, 539 и 541).

Лабарракова вода можетъ быть считаемъ воднымъ растворомъ хлорноватистокислаго натра и хлористаго натрія. Реакція ея сходна съ реакціями раствора хлорной извести, — конечно, за исключеніемъ того, что она должна давать и реакцію соединеній натрія. Тоже самое относится къ *Жавелевой водѣ*, представляющей водный растворъ хлорноватистокислаго кали и хлористаго кали.

О *хлорноватокисломъ кали* будетъ сказано ниже (см. § 528).

Хлористыя соединенія ядовиты только тогда, когда ядовитое дѣйствіе можетъ быть приписано находящемуся въ нихъ металлу.

Бромъ.

§ 117. Отравленіе этимъ веществомъ было наблюдаемо рѣдко, не смотря на употребленіе его въ дагерротипіи и позднѣе въ фотографіи. Только одинъ подобный случай, — самоубійство посредствомъ принятой унціи брома, — былъ подробно описанъ Смеллемъ. Хотя бромъ и обладаетъ болѣе слабымъ химическимъ дѣйствіемъ, чѣмъ хлоръ, но употребленный *in substantia*, какъ это было въ случаѣ Смелля, можетъ произвести весьма сильныя измѣненія

пораженныхъ органовъ. Притомъ бромъ, какъ вещество жидкое при обыкновенныхъ условіяхъ, гораздо болѣе концентрированъ, чѣмъ газообразный или растворенный въ водѣ хлоръ. Дѣйствіе брома сходно съ дѣйствіемъ хлора съ тѣмъ отличіемъ, что, благодаря болѣе концентрированной формѣ, въ которой онъ находится, прижигающее дѣйствіе его гораздо сильнѣе, подобно тому, какъ въ минеральныхъ кислотахъ. Въ случаѣ, описанномъ Смеллемъ, смерть наступила при явленіяхъ воспаленія желудка съ быстро наступившимъ упадкомъ силъ. Онъ могъ замѣтить сильное пораженіе слизистыхъ оболочекъ дыхательныхъ органовъ; при вскрытіи онъ нашелъ мѣста, бывшія въ соприкосновеніи съ бромомъ, красновато-желтыми, стѣнки желудка покрыты черноватымъ налетомъ, какъ бы выдубленными. Печень была гиперэмирована; кровь была окрашена въ темнобурый цвѣтъ, брюшина и сальникъ также были окрашены въ красновато-желтый цвѣтъ. При вскрытіи брюшной полости былъ замѣтенъ запахъ брома. Рвота, извергнутая передъ смертью, также имѣла запахъ, свойственный свободному брому. Подобно брому дѣйствуетъ и употребляемый въ дагерротипіи хлористый бромъ. Къ воднымъ растворамъ брома относится все сказанное о хлорной водѣ. Бромистыя соединенія дѣйствуютъ ядовито только въ большихъ количествахъ, за исключеніемъ тѣхъ веществъ, въ которыхъ металлъ, соединенный съ бромомъ, долженъ быть причисленъ къ ядамъ.

§ 118. По всей вѣроятности и бромъ переходитъ въ кровь только по превращеніи въ бромистоводородную кислоту, или же, если и поступаетъ въ кровь въ чистомъ видѣ, то здѣсь весьма быстро превращается въ названную кислоту. Въ мочѣ, въ отдѣленіяхъ желѣза и т. д. онъ находится въ видѣ бромистыхъ металловъ, а именно калия, натрія и магнія. Вообще къ этому тѣлу примѣнимо все сказанное ниже объ іодѣ. Отравленіе бромомъ можетъ быть легче доказано, чѣмъ отравленіе хлоромъ, такъ какъ при нормальныхъ условіяхъ, по изслѣдованіямъ Рабюто, онъ находится въ тѣлѣ животныхъ только въ ничтожно малыхъ количествахъ. Даже спустя долгое время послѣ смерти возможно доказать ненормальное содержаніе бромистыхъ соединеній, если въ то же время при вскрытыхъ трупахъ можно доказать, что соединеніе это не попало въ объѣмъ случайно.

§ 119. Для *открытія* брома прежде всего должно испробовать, не отдѣляется ли объектъ при нагреваніи самъ собою свободного брома, и въ послѣднемъ случаѣ отдѣлить его перегонкой. Если же весь бромъ вступилъ уже въ химическія соединенія, то изслѣдуемый объектъ обрабатывается двуххромокислымъ кали, сильно подкисляется разведенной сѣрной кислотой и тогда уже подвергается перегонкѣ. Очень разведенныя жидкости, какъ, напр., моча и т. д., могутъ быть предварительно приведены къ меньшему объему выпариваніемъ съ прибавленіемъ ѣдкаго кали до явственна щелочной реакціи. Такіе органы, какъ печень и пр., на сколько возможно, высушиваются съ прибавленіемъ калийнаго щелока въ серебряномъ тиглѣ и затѣмъ сжигаются; остатокъ отъ сжиганія перегоняется съ хромокислымъ кали и сѣрной кислотой. Равнымъ образомъ и для всѣхъ смѣсей, въ которыхъ находятся органическія вещества, гораздо лучше предварительно прибѣгать къ вышеописанному разрушенію.

Никогда, при изслѣдованіи *мочи* на бромъ, не должно вытѣснять его хлоромъ и извлекать взбалтываніемъ съ хлороформомъ или сѣрнистымъ углеродомъ. Цвѣтъ мочи при малыхъ количествахъ брома остается совершенно неизмѣненнымъ и даже при бѣлыхъ никогда не бываетъ столь насыщеннымъ, какъ этого можно бы ожидать по количеству брома. Причина этого явленія заключается, конечно, въ дѣйствіи брома на нѣкоторыя составныя части мочи, въ особенности же на мочевую кислоту. Хлороформъ и сѣрнистый углеродъ, при взбалтываніи съ мочою, распадаются на мелкіе шарики, которые весьма трудно снова сливаются ¹⁾.

Дистиллятъ, въ которомъ предполагается присутствіе брома, долженъ быть осторожно охлажденъ и собранъ съ возможно наименьшими потерями. При обильномъ содержаніи свободного брома онъ имѣетъ буроватооранжевый цвѣтъ и долженъ обезцвѣчивать лакмусъ и индиго. Если въ изслѣдуемомъ объектѣ находились соединенія хлора, то дистиллятъ будетъ содержать хлористый бромъ.

§ 120. Дистиллятъ нейтрализуютъ ѣдкимъ кали, выпариваютъ до суха и прокаливаютъ остатокъ. Прокаленная и снова

¹⁾ Apoth., Jahrg. 6, стр. 338.

охлажденная масса, будучи растворена въ водѣ, подвергается слѣдующимъ реакціямъ:

1) Часть ея осторожно по каплямъ обрабатывается хлорной водой до появленія совершенно аснаго желтоватаго или оранжеваго окрашиванія и затѣмъ взбалтывается съ хлороформомъ или сѣрнистымъ углеродомъ. Послѣднія жидкости извлекаютъ бромъ изъ воднаго раствора, при чемъ сами принимаютъ темнооранжевый цвѣтъ; избытокъ хлора дѣлаетъ цвѣтъ жидкости нѣсколько болѣе свѣтлымъ, такъ какъ происходитъ хлористый бромъ. Сѣрнистый углеродъ можетъ еще открыть бромъ, по Фрезе-пиусу ¹⁾, въ 10 куб. сант. раствора 1:30000, а хлороформъ въ растворѣ 1 : 20000.

2) Другая часть воднаго раствора прокаленной массы нейтрализуется азотной кислотой и обрабатывается азотнокислымъ серебромъ. Долженъ произойти почти безцвѣтный творожистый осадокъ, темнѣющій при дѣйствіи свѣта, трудно растворимый въ разведенной азотной кислотѣ и амміакѣ; будучи облитъ хлорной водой, онъ выдѣляетъ бромъ, переходящій въ жидкость. Если вмѣсто азотнокислой окиси серебра употребить азотнокислую закись ртути, то происходитъ желтоватый осадокъ, тоже нерастворимый въ азотной кислотѣ, но растворяющійся въ хлорной водѣ съ желтоватобурнымъ окрашиваніемъ.

§ 121. Какъ *corpus delicti* готовится небольшое количество бромистаго серебра.

§ 122. Если желаютъ опредѣлить бромъ *количественно*, то можно серебрянный осадокъ, полученный по § 120 изъ известной части объекта, взвѣсить, предварительно промывъ его и высушивъ при 100°. 100 чч. осадка соотвѣтствуютъ 42,54 чч. брома. Еслибы вмѣстѣ съ бромомъ въ дестиллять перешелъ также и хлоръ, то и онъ могъ бы дать серебрянный осадокъ; въ такомъ случаѣ послѣ взвѣшиванія должно сдѣлать необходимую поправку. Цѣли этой достигаютъ, помѣщая серебрянный осадокъ въ шаровиднораздутую трубку изъ трудноплавкаго стекла и нагрѣвая въ ней осадокъ до плавленія, при чемъ жидкость, по возможности, равномерно распредѣляютъ по стѣнкамъ шаровиднаго расширенія. Затѣмъ взвѣшиваютъ снова охлажденную трубку,

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Ch., 1862, т. 46, стр. 1.

снова нагревают ее до расплавления ее содержимого и тогда пропускают в нее струю сухого хлора. По прошествии около 20 минут, пропускание хлора прекращается; оставшийся в трубке хлор вытесняется атмосферным воздухом, трубка охлаждается и взвешивается. Затем пропускание хлора повторяется таким-же образом до тех пор, пока два последовательных взвешивания не дадут совершенно одинакового результата. Тогда бром осадка совершенно замещен хлором, а так как атомный вес этих элементов относится, как 80:35,5, то содержимое трубки сдвигается соответственно легче. Помножая замещенное уменьшение веса на 4,223, получим в произведении количество находившагося в осадке бромистого серебра.

Легче, чем нагревание в струе хлора, можно достигнуть (по Виттштейну) той-же цели, если жидкость, осаждаемую азотнокислым серебром, разделить предварительно на две части и произвести в них осаждение отдельно. Осадок из первой порции (назовем его через А) промывается, высушивается и взвешивается; он соответствует общему количеству хлористого и бромистого серебра, выделенного данной жидкостью. Вторая порция также осаждается, осадок отфильтровывается, промывается в темноте и затем еще важнее помещается в раствор бромистого калия ¹⁾ (1:9), в котором остается часть при температуре около 40°. По истечении этого времени осадок (назовем его через В) снова отфильтровывается, промывается, высушивается и также взвешивается. Если вес осадков А и В одинаков, то уже а priori в них может содержаться только бром, но не хлор. В случае присутствия хлора осадок В, превращенный вследствие настаивания с бромистым калием в чистое бромистое серебро, должен быть тяжелее. Вычисляя количество хлористого серебра, эквивалентное осадку В. Разность в весе последнего и осадка А, содержащего и хлор, и бром, помножается на 1,795; произведение соответствует количеству брома, содержащегося в осадке. Оно должно быть помножено на 2 для того, чтобы получить общее количество брома, находящееся в веществе, подвергнутом исследованию ²⁾.

Если бы в исследуемом веществе имело очень много хлора и только немного брома, то повторным осаждением можно получить осадок, более богатый бромом. Первые порции азотнокислого серебра, попадающие в жидкость, осаждают только бром и только тогда, когда уже весь бром перейдет в осадок, начинает осаждаться хлор. Само собою понятно, что, употребляя способ определения Виттштейна, должно к объему половинных жидкостей прибавлять совершенно одинаковые количества раствора серебра.

¹⁾ Берется столько бромистого калия, чтобы по меньшей мере на 6 чч. серебряного осадка приходилось 5 чч. первого. Избыток бромистого калия не вредит.

²⁾ См. статью Виттштейна в Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 2, стр. 157.

§ 123. *Бромистыя соединения*, изъ которыхъ должно назвать употребляемые въ медицинѣ: *бромистый калий* ¹⁾ и *бромистый натрій* и применяемые въ фотографіи *бромистыя соединения цинка и кадмія*, извлекаются изъ объекта постановленіемъ съ водою и при перегонкѣ съ хромокислымъ кали и сѣрной кислотой выделяютъ бромъ. Основаніи двухъ послѣднихъ изъ названныхъ солей открываются уже при изслѣдованіи на неорганическіе яды. Бромовато-кислыя соли сходны по своему дѣйствию съ соответственными хлорноватокислыми солями, но до сихъ поръ еще не получили никакого практическаго примѣненія ²⁾.

§ 124. *Бромъ* (bromum) при обыкновенной температурѣ представляетъ жидкость красноватобурого цвѣта. Замерзаетъ между -18° и -25° въ кристаллическую массу, имѣющую сходство съ іодомъ. Уже при обыкновенной температурѣ выделяетъ красныя пары; точка кипѣнія его лежитъ при $+47^{\circ}$. При $+15^{\circ}$ удѣльный вѣсъ брома $=2,98$; удѣльный вѣсъ паровъ $=5,54$. Бромъ имѣетъ запахъ, сходный съ запахомъ хлора; пары его не могутъ быть вдыхаемы. Въ водѣ онъ нѣсколько растворимъ (приблизительно въ 33 чч. при 15°). Растворъ имѣетъ красновато-желтый цвѣтъ и при температурѣ ниже $+4^{\circ}$ выделяетъ кристаллическій гидратъ брома. Въ алкоголь онъ болѣе растворимъ, чѣмъ въ водѣ, но еще болѣе въ эфирѣ, хлороформѣ и сѣрнистомъ углеродѣ. Такіе растворы имѣютъ темнооранжевый цвѣтъ. Эфирный растворъ обнаруживаетъ еще желтое окрашиваніе при взбалтываніи съ 10 куб. см. воднаго раствора, содержащаго 1:10000. Въ прежнее время эта эфирная проба преимущественно употреблялась для открытія брома. Въ настоящее же время избираютъ для этой цѣли хлороформъ или сѣрнистый углеродъ, такъ какъ растворы ихъ окрашиваются свѣжѣе. Чистый бромъ не окрашиваетъ крахмала, но если онъ содержитъ слѣды іода, что бываетъ въ большинствѣ случаевъ, то крахмалъ окрашивается въ желтоватобурый цвѣтъ. При обработкѣ ѣдкимъ кали бромъ обезцвѣчивается, при чемъ происходитъ бромистый калий и бромноватокислый кали. Последнее при прокаливаніи обращается въ бромистый калий.

Послѣдній (kalium bromatum) кристаллизуется въ кубахъ. Удѣльный вѣсъ $=2,415$. Легко растворимъ въ водѣ, растворяетъ также въ спиртѣ. Водный растворъ имѣетъ соленый вкусъ. При краспокисломъ жарѣ бромистый калий плавится, при болѣе высокой температурѣ онъ улетучивается.

Бромистый цинкъ и *бромистый кадмій* безцвѣтны, легко растворимы, чрезвычайно гигроскопичны. Водные растворы легко разлагаются при выпариваніи, при чемъ выделяется нѣкоторое количество бромистаго водорода и остаются основныя бромистыя соединенія.

¹⁾ Объ отравленіи бромистымъ калиемъ см. Gaz. hebdomad. de méd., 1868, n° 17 и Boston med. a. surg. Journ., 1868, стр. 282.—По введеніи въ тѣло бромистыя соединенія медленно выделяются мочою. См. тамъ-же и въ Compt. rend., 1872, т. 70, стр. 882.

²⁾ См. у Рабюто, Gaz. hebdom. de méd., 1868, nn° 5, 8 и 17.

Съ хлоромъ бромъ соединяется въ *хлористый бромъ* (*bromum chloratum*). Последний представляетъ красновато-желтую жидкость выдѣляющую уже при обыкновенной температурѣ красные пары. Въ водѣ онъ легче растворимъ, чѣмъ бромъ. Водный растворъ также выдѣляетъ при 0° кристаллическій гидратъ. Съ двумя кали хлористый бромъ даетъ бромноватокислое кали и хлористый калий.

Иодъ.

§ 125. Элементъ этотъ до сихъ поръ тоже нечасто служилъ для намѣренныхъ отравленій; въ литературѣ извѣстно только нѣсколько случаевъ самоубійства при посредствѣ отравленія іодными растворами. Случайныя отравленія, при томъ обихномъ примѣненіи, какое находитъ себѣ іодъ для медицинскихъ цѣлей, въ фотографіи и въ химическихъ лабораторіяхъ, встрѣчаются чаще. Такого рода отравленія наблюдаются, какъ послѣ неумѣреннаго внутренняго употребленія, такъ и послѣ вдыханія паровъ іода и, наконецъ, послѣ неосторожнаго наружнаго употребленія (смазываніе іодной настойкой и т. д.). Кромѣ *свободнаго іода* (*iodium*) и употребительныхъ медицинскихъ препаратовъ, въ которыхъ онъ содержится (*linctura jodi*, *іодовый растворъ Люголя*, т. е., іодъ, растворенный въ водѣ помощію іодистаго калия, *іодный глицеринъ* и т. д.), здѣсь должно назвать еще нѣсколько *соединеній* іода, которыя также находятъ себѣ примѣненіе въ медицинѣ или Technikѣ. Эти послѣднія могутъ быть раздѣлены на три группы: 1) Такія, въ которыхъ іодъ связанъ такъ слабо, что легко выдѣляется, и потому дѣйствіе ихъ сходно съ дѣйствіемъ свободнаго іода. Таковы, напр : *бромистый іодъ*, *хлористый іодъ*, *іодистая сѣра*, *amylium jodat.* 2) Такія соединенія, въ которыхъ іодъ связанъ съ вреднымъ металломъ и дѣйствіе которыхъ поэтому должно считать сложнымъ (сюда можно отнести *іодистый цинкъ*, *іодистый кадмій*, *іодистую и іодную ртуть*). Наконецъ 3) такія соединенія, которыя даже и въ довольно большихъ приемахъ переносятся безъ вреда и потому тогда только могутъ быть предметомъ изслѣдованія на яды, когда встрѣчаются въ весьма большихъ количествахъ: *іодистый калий*, *іодистый аммоній*, *іодистый натрій*.

§ 126. При отравленіяхъ іодомъ или его растворами пораженные части тѣла являются въ большинствѣ случаевъ окрашенными въ темнубурый цвѣтъ. На рукахъ и на губахъ, если на нихъ попадаетъ нѣкоторое количество яда, замѣчается тоже

окрашивание; если оно и исчезаетъ постепенно на открытыхъ частяхъ тѣла, то по крайней мѣрѣ въ теченіи нѣсколькихъ часовъ остается явственно замѣтнымъ. Массы, извергнутыя рвотою при подобномъ отравленіи, тоже имѣютъ часто желтовато-бурое окрашивание. Если въ нихъ находятся въ тоже время вещества, содержащіе крахмалъ, то послѣдніе обуславливаютъ синеватое окрашивание, свойственное образующемуся при этомъ іодистому крахмалу.

При остромъ отравленіи іодомъ смерть наступаетъ при явленіяхъ остраго воспаленія желудка и кишокъ. При вскрытіи слизистая оболочка кишокъ является отчасти разрушенной и покрытой язвами, на краяхъ которыхъ замѣтно еще буровато-желтое окрашивание. Ядъ, введенный въ видѣ свободнаго іода, едва ли переходитъ въ такомъ видѣ въ кровь, но превращается предварительно въ іодистый натрій или іодистый калий, вмѣстѣ съ которыми всегда должны образоваться и іодноватокислыя соли соответственныхъ оснований. Если отравленіе іодомъ не имѣло смертельнаго исхода, то должно ожидать, что ядъ выведется изъ тѣла въ формѣ только-что названныхъ соединений. Ристъ утверждаетъ, что дѣйствительно находилъ въ мочѣ іодноватокислую соль, что, однако, несогласно съ наблюденіемъ Рабюто, по которому соли іодноватой кислоты, будучи введены въ тѣло, превращаются въ іодистыя соединения и въ такомъ видѣ выводятся изъ организма ¹⁾. Часть іода вскорѣ послѣ введенія въ тѣло можетъ быть найдена въ выдѣленной мочѣ; въ поту, также вскорѣ обнаруживается замѣтная примѣсь іода. Однако полное выдѣленіе іода изъ тѣла совершается медленно. Большая часть отдѣлений, какъ-то: слюна, желчь, молоко, околоплодная жидкость, содержатъ въ подобныхъ случаяхъ іодистыя соединения. А такъ какъ нѣкоторые изъ нихъ выдѣляются въ кишечный каналъ, то они снова принимаются въ кровь и затѣмъ снова выдѣляются частью съ мочою, частью съ отдѣленіями. Въ каловыхъ массахъ іодистыя соединения встрѣчаются болѣею частью только въ ничтожномъ количествѣ. Изъ сказаннаго ясно, насколько важно при отравленіи іодомъ изслѣдовать не только кишечный каналъ, но и нѣкоторыя другія части тѣла,

¹⁾ Рабюто, 1. с.

особенно желѣзистые органы, какъ-то: печень, поджелудочную желѣзу, почки и т. д.

При отравленіи іодистыми соединеніями какихъ-либо вредныхъ тяжелыхъ металловъ преобладаетъ то дѣйствіе іода, то дѣйствіе металла. Объ этихъ соединеніяхъ едва ли можно сказать что-либо общее; весьма вѣроятно, впрочемъ, что іодистыя соединенія разлагаются, и іодъ всасывается въ видѣ іодистаго натрія или іодистаго калия. И здѣсь должно изслѣдовать на предполагаемыя соединенія, какъ мочу, такъ и (въ случаѣ смерти) желѣзистые органы.

Если въ желудокъ попадаетъ весьма концентрированный растворъ одного изъ іодистыхъ соединеній, принадлежащихъ къ третьей группѣ (іодистаго калия, іодистаго натрія, іодистаго аммонія, іодистаго кальція, іодистаго магнія и т. д.), то отравленіе возможно. Въ случаѣ наступленія смерти должно ожидать сильной гипереміи стѣнокъ желудка и кишечника. Описаніе хроническаго отравленія этими соединеніями выходитъ изъ предѣловъ нашей задачи; по отношенію къ іодистому калию установлено, что полное выдѣленіе іода мочою, потомъ и т. д. совершается только въ теченіи нѣсколькихъ дней, а иногда и еще медленнѣе.

§ 127. Обыкновенно въ тѣлѣ находятъ столь незначительныя количества іода (если только онъ долженъ быть считаемъ вообще нормальной составной частью тѣла), что ими вполне можно пренебречь ¹⁾. Относительно нахождения іода спустя долгое время послѣ смерти имѣетъ значеніе все сказанное о бромѣ.

§ 128. При изслѣдованіи остатковъ пищи, рвоты и содержамаго внутренностей прежде всего, какъ и при бромѣ, должно убѣдиться, не выдѣляетъ ли объектъ іода самъ по себѣ. Последнее можетъ быть узнано тамъ, гдѣ онъ находится въ значительномъ количествѣ, по сине-фіолетовому цвѣту паровъ объекта, а тамъ, гдѣ содержаніе іода незначительно, по синему окрашиванію бумажки, смоченной крахмальнымъ клейстеромъ, подъ вліяніемъ

¹⁾ О содержаніи іода въ воздухѣ, водѣ, хлѣбѣ, молокѣ, яйцахъ и т. д. см. у Надлера въ *Journal. f. pract. Chem.*, т. 29, стр. 183. Хотя Надлеръ показывалъ только для Цюриха, что тамъ обыкновенно въ названныхъ веществахъ не можетъ быть найдено іода и этимъ не исключается еще возможность нахождения его въ другихъ мѣстахъ, но изслѣдованіе его важно въ томъ отношеніи, что оно доказываетъ по крайней мѣрѣ совершенное отсутствіе іода въ известныхъ мѣстностяхъ.

развивающихся паровъ. Приготовление вытяжки изъ изслѣдуемыхъ массъ помощію сѣрнистаго углерода я могу совѣтовать только тогда, когда изслѣдуемое вещество дано въ сухомъ видѣ, напримѣръ въ видѣ порошка. Если указаннымъ образомъ не обнаруживается присутствіе свободнаго іода, то дальнѣйшее изслѣдованіе на химически связанный іодъ производится совершенно также, какъ и на бромъ. Тоже самое и въ тѣхъ случаяхъ, когда изслѣдованію подлежатъ напечихматозные органы, моча и т. д. При этомъ и долженъ настоятельно совѣтовать предварительно освобождать изслѣдуемыя массы отъ органическихъ веществъ прокаливаніемъ съ прибавленіемъ жидкаго кали или жидкаго натра. Лучше всего руководствоваться изложенными ниже указаніями для изслѣдованій на калийныя соли, но при этомъ должно поддерживать возможно низкую температуру (см. § 530).

Можно также произвести вспышку высушенной массы съ азотнокислымъ натромъ, остатокъ смѣшать съ избыткомъ угля и прокалить. Охлажденная солеобразная масса извлекается алкогелемъ, который растворяетъ іодистый натрій и іодновато-кислый натръ, если бы послѣдній не былъ разложенъ весь прокаливаніемъ. Алкогольная вытяжка выпаривается, остатокъ растворяется въ небольшомъ количествѣ воды и затѣмъ осторожно обрабатывается разведенной сѣрною кислотой до пересыщенія. Отверстіе колбы можетъ быть покрыто фильтровальною бумагой, смоченной крахмальнымъ клейстеромъ, такъ какъ при повышеніи температуры отъ прибавленія сѣрною кислоты вмѣстѣ съ развивающеюся углекислотою могутъ выдѣляться и пары іода, которые могутъ быть узнаны по синему окрашиванію бумаги. Если желаютъ произвести предварительную пробу на іодъ, то смѣшиваютъ часть раствора, пересыщенного сѣрною кислотой, съ нѣсколькими каплями полторохлористаго желѣза или съ мало дымящею азотною кислотой, которую вносятъ въ жидкость помощію стеклянной палочки, или, наконецъ, съ нѣсколькими каплями хлорной воды и взбалтываютъ жидкость съ сѣрнистымъ углеродомъ или хлороформомъ. Обѣ послѣднія жидкости растворяютъ освобожденный іодъ, принимая явственно замѣтное *фиолетовокрасное* окрашиваніе, при чемъ прибавленная жидкость осаждается на дно стеклянки. Если бы бромъ и іодъ находились вмѣстѣ, то прежде можно сдѣлать замѣтнымъ іодъ, прибавляя

возможно малое количество хлорной воды или, еще лучше, полуторохлористаго желѣза. Отъ прибавленія большаго количества хлорной воды съ одновременнымъ взбалтываніемъ реакція іода исчезаетъ и выступаетъ на первый планъ реакція брома.

§ 129. Большую часть жидкости, обработанной сѣрной кислотой, подвергаютъ перегонкѣ съ прибавленіемъ небольшого количества двухромокислаго кали или перемиси марганца. Разнавающіеся при этомъ пары при большомъ содержаніи іода представляютъ характеристическое *фіолетовое окрашиваніе* паровъ іода; водный дестиллатъ долженъ имѣть буровато-желтый цвѣтъ, а въ случаѣ большаго содержанія іода часть послѣдняго должна быть взвѣшена въ видѣ массы, по цвѣту подобной графиту. Послѣднюю должно ожидать найти также и въ шейкѣ колбы или въ стеклянныхъ трубкахъ, въ которыхъ сгущаются отгоняемыя массы. При взбалтываніи части дестиллата съ сѣрнистымъ углеродомъ или хлороформомъ должно получиться уже описанное выше явленіе; отъ прибавленія къ другой части перегнанной жидкости охлажденнаго крахмальнаго клейстера должно произойти *синее* окрашиваніе (цвѣта берлинской лазури). Реакціи эти не удаются, если въ дестиллатъ вмѣстѣ съ іодомъ перейдетъ много хлора, такъ что образуется хлористый іодъ. Въ такомъ случаѣ дестиллатъ снова долженъ быть обработанъ чистымъ ѣдкимъ кали до обезцвѣчиванія, затѣмъ жидкость должна быть выпарена, остатокъ прокаленъ, снова растворенъ; и тогда уже — только въ не очень разведенномъ растворѣ производятся вышеописанныя пробы съ полуторохлористымъ желѣзомъ [съ дымящейся азотной кислотой, съ хлорной водой и сѣрнистымъ углеродомъ (или хлороформомъ)]. Для этой пробы должно прибавлять столько именно хлорной воды или азотной кислоты, чтобы выделился іодъ; избытокъ этихъ реактивовъ снова переводить его въ химическія соединенія и препятствуетъ окрашиванію хлороформа и сѣрнистаго углерода. Полученный только-что описаннымъ способомъ остатокъ отъ прокаливанія, будучи растворенъ въ водѣ и нѣйтрализованъ разведенной азотной кислотой, долженъ давать съ азотнокислымъ серебромъ желтый осадокъ, съ уксуснокислой окисью свинца и азотнокислой закисью таллія — лимонно-желтый; съ растворомъ селены — красный, а съ азотнокислой закисью ртути — желто-зеленый осадокъ. Но должно

избѣгать избытка осаждающихъ веществъ. Азотнокислая закись палладія производить черный осадокъ. Соли закиси мѣди даютъ бѣлый осадокъ. При изслѣдованіи мочи на іодъ должно соблюдать тѣже правила, какъ и при изслѣдованіи на бромъ. И здѣсь *никогда* не должно выдѣлять іодъ въ самой мочѣ хлорной водой и извлекать его хлороформомъ и т. д.

§ 130. Если можно ожидать весьма мало іода рядомъ съ большимъ количествомъ хлора, то можно остатокъ отъ прокаливанія дестиллата, обработаннаго ѣдкимъ кали, растворить въ водѣ и, слегка подкисливъ его азотнокислой, прибавить небольшое количество азотнокислой окиси серебра. При дробномъ осажденіи іодъ выпадаетъ раньше, чѣмъ хлоръ, и раньше, чѣмъ бромъ. Образовавшееся іодистое серебро трудно растворимо въ амміакѣ, но при нагреваніи съ умѣренно концентрированной азотной кислотой разлагается и растворяется, при чемъ жидкость окрашивается въ буроватый цвѣтъ. Іодистое серебро, будучи сильно прокалено съ углекислымъ натромъ, должно разложиться на металлическое серебро и іодистый натрій, который извлекается водою, при чемъ растворъ, нейтрализованный сѣрной кислотой, можетъ при помощи вышеназванныхъ веществъ выдѣлять іодъ, опредѣляемый сѣрнистымъ углеродомъ (хлороформомъ) или крахмальнымъ клейстеромъ. Наконецъ, изъ остатка отъ прокаливанія, богатаго хлоромъ и бѣднаго іодомъ, можно выдѣлить іодъ, растворивъ его въ большомъ количествѣ воды, слегка пересытивъ соляной кислотой и обработавъ хлористымъ палладіемъ или азотнокислой закисью палладія. Впрочемъ, чернобурый осадокъ іодистаго палладія, долженъ выдѣляться изъ очень разведеннаго раствора. Осадокъ этотъ при прокаливаніи даетъ металлическій палладій и пары іода. Хлоръ и бромъ не осаждаются солями закиси палладія изъ разведенныхъ растворовъ.

§ 131. Какъ *corpus delicti* при отравленіи іодомъ представляется немного осадка іодистаго серебра или, если полученъ былъ дестиллатъ, содержащій свободный іодъ, небольшая порція послѣдняго, запаянная въ стеклянной трубкѣ.

§ 132. Осадокъ іодистаго палладія, полученный изъ опредѣленнаго количества объекта, можетъ служить и для *количественнаго* опредѣленія іода. Для этой цѣли его профильтровываютъ,

давъ ему постоять въ теченіи 24 часовъ, чрезъ взвѣшанную фильтру изъ шведской бумаги, смоченную сначала водой, затѣмъ высушиваютъ при 70° и не выше 80° Ц. и взвѣшиваютъ. Затѣмъ можно сжечь фильтру, прокалить остатокъ и взвѣсить восстановленный палладій. 100 частей іодистаго палладія соотвѣтствуютъ 70,43 частямъ іода; 100 частей восстановленнаго палладія отвѣчаютъ 232,18 частямъ іода.

Въ случаѣ присутствія брома при дѣйствіи хлора на серебрянный осадокъ выдѣлился бы не только бромъ, но и іодъ. Поэтому для вѣрнаго опредѣленія брома должно употреблять фильтратъ іодистаго палладія, изъ котораго уже получаютъ серебрянный осадокъ (дробнымъ осажденіемъ). Но фильтратъ этотъ долженъ быть предварительно освобожденъ отъ палладія сѣроводородомъ и отъ избытка послѣдняго сѣрнокислой окисью желѣза. Если хлоръ, бромъ и іодъ находятся всѣ вмѣстѣ, то, конечно, серебрянный осадокъ долженъ быть полученъ и взвѣшенъ изъ другаго количества изслѣдуемаго вещества; осадокъ этотъ долженъ содержать общее количество этихъ трехъ веществъ, при чемъ посредствомъ вычитанія вычисленныхъ количествъ бромистаго и іоднаго серебра получаютъ количество хлористаго серебра. 100 частей хлористаго серебра соотвѣтствуютъ 24,72 частямъ хлора, 100 частей іодистаго серебра—54,04 частямъ іода.

§ 133. Описанный въ § 128 способъ отдѣленія (прокаливаніе съ содой и т. д.) пригоденъ также и для опредѣленія іода въ іодистыхъ соединеніяхъ. Реакціи остатка отъ прокаливанія, описанныя въ § 129, примѣнимы и къ іодистымъ соединеніямъ, растворимымъ въ водѣ, въ случаѣ если они будутъ извлечены изъ объекта настаиваніемъ съ водою; іодноватистая, іодноватая и іодная кислоты и ихъ соли не имѣютъ пока практическаго интереса.

§ 134. Доказательствомъ того, что пятна, имѣющіяся на кожѣ или на одеждѣ, произведены іодомъ, служитъ способность этихъ пятенъ быстро и произвольно исчезать на воздухѣ, а также и то обстоятельство, что они быстро могутъ быть уничтожены смачиваніемъ амміакомъ или разведеннымъ калийнымъ щелокомъ. Въ послѣднемъ случаѣ замѣчается болѣею частью своеобразный іодистый запахъ. Полученнаго раствора въ калийномъ щелока и т. д. часто бываетъ достаточно для того, чтобы получить реак-

цію на іодъ помощью сѣрной кислоты, хлорной воды и хлороформа.

§ 133. Іодъ образуетъ при обыкновенной температурѣ листоватыя кристаллическія массы, имѣющія почти металлическій блескъ и сходныя съ графитомъ. Вполнѣ сформированные кристаллы (ромбическіе октаэдры) рѣдко встрѣчаются въ продажномъ іодѣ. Удѣльный вѣсъ іода 4,948 (при $+17^{\circ}$ Ц.). Онъ медленно улетучивается уже при обыкновенной температурѣ, плавится при 170° Ц., кипитъ при 180° Ц. Цвѣтъ паровъ іода фиолетовый, удѣльный вѣсъ ихъ $=8,716$. Запахъ паровъ іода, хотя и напоминаетъ нѣсколько запахъ хлора и брома, но въ тоже время и отличается отъ нихъ. Пары также могутъ быть вдыхаемы. Чистый іодъ весьма трудно растворимъ въ водѣ (приблизительно въ 7000 частяхъ). Продажный іодъ, содержащій примѣсь хлористаго іода, растворяется легче. Весьма легко онъ растворяется въ водѣ, въ которой растворенъ въ тоже время какой-либо іодистый металлъ (іодистый калий) или іодистоводородная кислота. Водный растворъ имѣетъ бурый цвѣтъ. Алкоголь растворяетъ іодъ гораздо легче, чѣмъ вода, точно также и эфиръ. Спиртная настойка (официальная содержитъ въ одной унціи 40 гранъ) имѣетъ бурый цвѣтъ, легко разлагается при дѣйствіи свѣта на іодистый водородъ, іодистый этилъ и т. д. При взбалтываніи со ртутью іодъ извлекается и жидкость обезцвѣчивается. Бензинъ растворяетъ іодъ, образуя вишнево-красный растворъ, который, однако, весьма непостояненъ; хлороформъ и сѣрнистый углеродъ даютъ фиолетово-красные растворы и извлекаютъ іодъ изъ водныхъ растворовъ. Последние синѣютъ отъ прибавленія крахмального клейстера; при нагреваніи это синее окрашивание исчезаетъ. Предѣлъ чувствительности крахмальной реакціи находится при разведеніи 1:500000. Реакція съ сѣрнистымъ углеродомъ или хлороформомъ едва ли превосходить только-что упомянутую, но не менѣе чувствительна. Терпентинное масло вспыхиваетъ при соприкосновеніи съ іодомъ; калийный и натронный щелоки образуютъ съ іодомъ безцвѣтные растворы, въ которыхъ, кромѣ іодистаго калия, находится также и іодноватокислое кали. Последнее, подобно хлорноватокислому кали, превращается при прокалываніи (особенно въ присутствіи угля) въ іодистый калий.

Употребляемый иногда для врачебныхъ цѣлей *іодистый крахмалъ* (*amylum iodatum*) готовится растираніемъ крахмала, іода и небольшого количества алкоголя. Получается синева-черный порошокъ, въ которомъ (въ сѣбѣ) можно различить подъ микроскопомъ формы употребленнаго сорта крахмала. Соединеніе это постепенно разлагается, при чемъ крахмалъ теряетъ свою форму и превращается, въроятно, въ вещество, сходное съ декстриномъ. При нагреваніи іодистый крахмалъ выделяетъ іодъ.

Хлористый іодъ (*jodum chloratum*). Въ чистомъ видѣ представляетъ или графитовидную кристаллическую массу, или бурую жидкость. Въ прежнее время онъ былъ употребляемъ въ дагерротипіи и фотографіи въ формѣ воднаго раствора. Последний имѣетъ красновато-бурый цвѣтъ и давалъ съ жѣднымъ кали хлористый калий и іодноватокислое кали.

Бромистый іодъ (*jodum bromatum*) употреблялся также, какъ и предыдущій, въ видѣ раствора, имѣвшего бурый цвѣтъ и дававшего съ жѣднымъ кали бромистый калий и іодноватокислое кали. Съ сѣрнистымъ углеродомъ и хлороформомъ онъ даетъ буру-оранжевые растворы.

Употребляемая иногда в медицинѣ *йодистая сера* (*sulfur iodatum*) содержитъ іодъ столь слабо связаннымъ, что ее можно считать почти только механической смѣсью. Она представляетъ лучистую кристаллизацию, имѣетъ графитовый цвѣтъ и очень трудно растворима въ водѣ. Уже при обыкновенной температурѣ выделяетъ пары іода.

Йодистый калий (*kalium iodatum*) кристаллизуется въ безводныхъ кубахъ; находящаяся въ торговлѣ соль часто имѣетъ видъ фарфора. Чистая соль постоянна на воздухѣ. Удельный вѣсъ = 2,9—3,0. Уже при обыкновенной температурѣ легко растворима въ водѣ (одна часть соли растворяется въ 0,733 частяхъ воды при 12,5° Ц.) и поглощаетъ при раствореніи много теплоты. Въ спиртѣ йодистый калий также растворимъ довольно легко (одна часть соли требуетъ для своего растворенія при 12,5° Ц. 5,5 частей спирта съ удѣльнымъ вѣсомъ 0,85 и 40 частей абсолютнаго алкоголя). Водный растворъ имѣетъ охлаждающій соленый вкусъ и постепенно разлагается на воздухѣ, при чемъ выделяется іодъ. Чистая соль не дѣйствуетъ на лакмусъ. Йодистый калий плавится при краснокалильномъ жарѣ и испаряется при болѣе высокой температурѣ. Хлорная вода, азотистая кислота и сѣрная кислота вмѣстѣ съ хромокислымъ кали или перекисью марганца выделяютъ іодъ частью на холоду, частью только при нагреваніи; сѣрная кислота выделяетъ йодистый водородъ, который, въ свою очередь, отчасти разлагается, освобождая іодъ.

Йодистый натрій легко растворится. Въ спиртѣ также легко растворимъ и гораздо менѣе постояненъ, чѣмъ калийная соль.

Йодистый аммоній образуетъ бѣлый порошокъ, подобный нашатырю; при сохраненіи легко разлагается и бурлитъ отъ выделяющагося іода.

Йодистый магній чрезвычайно гигроскопиченъ, легко разлагается. При нагреваніи улетучивается, отчасти не разлагаясь, отчасти разлагаясь (при содержаніи воды), при чемъ освобождается іодъ. Эта соль и йодистый натрій суть тѣ соединенія, въ которыхъ находится іодъ въ минеральныхъ водахъ, въ золь морскихъ животныхъ и т. д.

Йодистый цинкъ и *йодистый кадмій* также весьма гигроскопичны и легко разлагаются; отношеніе ихъ къ теплотѣ сходно съ отношеніемъ йодистаго магнія.

Йодистое желѣзо (*ferrum iodatum*) употребляется для врачебныхъ цѣлей въ различныхъ формахъ (*syrupus ferri iodati*, *ferrum iodatum saccharatum* и т. д.). Оно безцвѣтно, легко растворимо, весьма неустойчиво.

Йодистый свинецъ (*plumbum iodatum*) употребляется иногда в медицинѣ; весьма трудно растворимъ въ холодной водѣ (въ 1233 частяхъ), въ теплой—легче (въ 194 частяхъ). Употребляемое съ медицинскими цѣлями соединеніе имѣетъ лимонно-желтый цвѣтъ, аморфно; при охлажденіи горячихъ растворовъ выделяется въ видѣ золотистоблестящихъ кристалловъ. При нагреваніи плавится въ бурокрасную жидкость. Будучи нагрѣтъ съ кислымъ сѣрнокислымъ кали въ стеклянной трубкѣ, долженъ выделять пары іода.

Йодистая ртуть (соль закиси) образуетъ желто-зеленый порошокъ, трудно растворимый въ водѣ и спиртѣ и распадающійся даже при простомъ храненіи на іодное соединеніе, отвѣчающія окиси, и на ртуть точно такъ же, какъ и при нагреваніи, даже только съ водою или спиртомъ. При накалываніи съ содой въ стеклянной трубкѣ даетъ падеть ртуть, при чемъ въ тоже время происходитъ йодистый натрій.

Йодная ртуть (соль окиси) въ томъ видѣ, какъ она употребляется въ ме-

дициѣ, образуетъ яркочерный аморфный порошокъ, но можетъ получаться и въ желтомъ кристаллическомъ видоизмѣненіи, напр., при возгонкѣ. Видоизмѣненіе это превращается при растираніи въ красную кристаллическую массу (квадратные октаэдры). Последнее свойство чрезвычайно характерно, такъ что уже поэтому можетъ быть узнава соль. Въ водѣ іодная ртуть трудно растворима, легче растворима въ *спиртѣ* (растворъ безцвѣтенъ); весьма легко и безцвѣтно растворяется въ водномъ растворѣ іодистаго калия или іодистаго натрія. Она довольно постоянна, такъ что мало измѣняется, напр., умѣренно концентрированными соляной и серной кислотами. Царская водка легко растворяетъ ее при нагреваніи. При накаливаніи съ содой она даетъ ртутный налетъ. При нагреваніи съ кислымъ сернокислымъ кали выделяетъ пары іода.

Органическія соединенія іода, напр., употребляемый иногда въ медицинѣ *іодистый этилъ*, разлагаются при долговременномъ нагреваніи съ калийнымъ щелокомъ (лучше всего въ запаянныхъ стеклянныхъ трубкахъ). При употребленіи іодистаго этила происходитъ іодистый калий и оксигидратъ этила.

Фосфоръ.

§ 136. Теперь мы приступимъ къ описанію такого яда, который получилъ значеніе для судебной химіи только въ послѣдніи десятилѣтія, но зато въ настоящее время заслуживаетъ уже большаго вниманія. Всѣмъ извѣстно, какъ производство фосфорныхъ зажигательныхъ спичекъ постепенно все болѣе и болѣе распространилось и какъ, наконецъ, онѣ сдѣлались необходимой принадлежностью даже самыхъ нищихъ и бѣднѣйшихъ классовъ. Съ тѣхъ поръ, какъ публика узнала о сильно ядовитомъ дѣйствіи фосфора, употребляя его, какъ отраву для крысъ, число отравленій этимъ веществомъ, какъ самоубійствъ, такъ и отравленій другихъ, быстро возросло. Идѣ этотъ легко доступенъ всякому, и почти всякій знаетъ, что достаточно горючей массы нѣсколькихъ спичекъ для того, чтобы произвести смерть.

§ 137. Какъ для врача, такъ и для химика, доказательство остраго отравленія фосфоромъ весьма легко, если наблюденія ихъ будутъ произведены въ надлежащее время, и наоборотъ невозможно, если время это миновало. Если врачъ можетъ наблюдать больного тотчасъ послѣ отравленія, то уже фосфорный запахъ выдыхаемаго воздуха, фосфорически-свѣтящійся дымъ, исходящій изъ массы, извергнутой рвотою, а позже иногда и отъ кала и даже отъ мочи (большею частію содержащей желчные пигменты и бѣлокъ), — всѣ эти признаки несомнѣнно укажутъ ему на природу употребленнаго яда. Если врачъ можетъ произвести вскрытіе въ надлежащее время, то онъ только въ самыхъ рѣдкихъ слу-

чаяхъ не замѣтитъ того-же запаха и того-же фосфорическаго свѣта при вскрытіи брюшной полости, желудка и остальнымъ частей кишечнаго канала. Но, если даже признаковъ этихъ и не будетъ, то всѣ явленія мѣстнаго раздраженія на стѣнкахъ желудка и кишекъ, представляющія въ цѣломъ картину остраго ихъ воспаленія (припуханіе слизистыхъ оболочекъ, окрашенныхъ въ синевато-аспидный цвѣтъ, мутное—набуханіе Вирхова,—подтеки, иногда ссадины и изъязвленія), несомнѣнно приведутъ къ предположенію фосфорнаго отравленія. Послѣдніе изъ названныхъ признаковъ иногда находятся на протяженіи всего кишечнаго канала, но часто на нѣкоторыхъ только его мѣстахъ; иногда они явственнѣе выражены на стѣнкахъ желудка, но чаще на стѣнкахъ двѣнадцатиперстной кишки и глубже лежащихъ частяхъ кишечнаго канала. Къ этимъ признакамъ должно присоединить еще по меньшей мѣрѣ столь же важныя явленія, относящіяся къ пораженію печени, а именно: жировое перерожденіе послѣдней и желтуха, болѣе или менѣе явственно замѣтная въ большинствѣ случаевъ. Жировое перерожденіе, находимое въ печени, особенно при медленномъ теченіи отравленія, а также въ сердечной мышцѣ и въ нѣкоторыхъ другихъ частяхъ тѣла, можетъ встрѣчаться и при хроническомъ отравленіи алкоголемъ и т. д.; и потому, взятое само по себѣ, оно не можетъ служить несомнѣннымъ доказательствомъ отравленія фосфоромъ.

§ 138. Воспалительныя явленія, находимыя въ кишечномъ каналѣ, объясняются Мункомъ и Лейденомъ ¹⁾ окисленіемъ фосфора въ фосфорную кислоту и разлѣданіемъ тканей этимъ продуктомъ окисленія. Между тѣмъ фосфоръ въ кишечномъ каналѣ весьма долго противустоитъ окисленію; онъ не только выдѣляется значительной своей частію (если есть на то время) неокисленнымъ съ каловыми массами, но даже, что не подлежитъ болѣе никакому сомнѣнію, не смотря на трудную свою растворимость въ водѣ въ свободномъ состояніи, переходить въ кровь при посредствѣ желчи ²⁾. Изъ крови онъ выдѣляется отчасти, по край-

¹⁾ Die acute Phosphor-Vergiftung, Berlin, 1865, Hirschwald.

²⁾ См. Гармана, Die acute Phosphor-Vergiftung, Inaugural.-Dissert., Дерпт. О всасываніи фосфора см. далѣе въ слѣдующихъ статьяхъ: Шухартъ, Arch. f. rat. Med., т. 8 (N. F.), стр. 235. Фоль въ Berlin. klin. Wochenschr., 1865, n° 32, 33. Гуземанъ, Götting. gel. Ann., 1865. Гуземанъ и Марме, ibid., 1866. Дыбковский въ Tübing. med. chem. Untersuch., т. 1, стр. 49.

ней мѣрѣ, неокисленнымъ съ выдыхаемымъ воздухомъ, мочою и потомъ. Последнимъ свойствомъ объясняется фосфорическій свѣтъ, замѣчаемый иногда въ крови и въ названныхъ выдѣленіяхъ. Долевое превращеніе фосфора въ фосфористый водородъ допускается Шухартомъ и Дибковскимъ для объясненія припадковъ отравленія; Бухгеймъ и др. оспариваютъ это мнѣніе. Гипотезы, предполагающія всасываніе фосфора въ видѣ фосфорноватистой, фосфористой и фосфорной кислотъ, недостаточно объясняютъ теченіе отравленія.

§ 139. Изъ сказаннаго уже можно заключить, на какія вещества должно быть направлено изслѣдованіе при предполагаемомъ отравленіи фосфоромъ. Рвота, калъ и моча могутъ быть объектами изслѣдованія, даже при жизни отравленнаго. Послѣ смерти главное вниманіе должно быть обращено на содержимое желудка и кишекъ и затѣмъ на печень, мозгъ и кровь. Если бы въ желудкѣ и не было найдено фосфора, то это не должно останавливать насъ отъ изслѣдованія кишекъ и даже самыхъ нижнихъ ихъ отдѣловъ. Я принималъ участіе въ одномъ анализѣ, при которомъ неокисленный фосфоръ могъ быть найденъ только въ слѣпой кишкѣ и при томъ съ совершенной очевидностію. Далѣе, при изслѣдованіяхъ на фосфоръ никогда не должно ограничиваться содержимымъ кишечнаго канала, по всегда должно обращать вниманіе и на стѣнки послѣдняго. Мелкораздробленныя частички, въ которыхъ бываетъ заключенъ ядъ въ горючей массѣ сѣрныхъ спичекъ и въ фосфорной кашкѣ, очень плотно пристають къ стѣнкамъ кишечнаго канала.

§ 140. При *хроническихъ* отравленіяхъ фосфоромъ, которыя наблюдаются на фосфорныхъ и спичечныхъ фабрикахъ, нѣтъ никакихъ условій для того, чтобы судебному врачу потребовалась помощь химика, такъ какъ причина заболѣванія извѣстна уже а priori.

§ 141. Для химика должно быть постановлено правиломъ *возможно скорѣе произвести изслѣдованіе* на фосфоръ, такъ какъ послѣдній есть именно такой, легко окисляющійся, ядъ, который, особенно, когда пораженные органы удалены изъ тѣла, можетъ быть защищенъ отъ окисленія въ теченіи только весьма краткаго времени. Конечно, если брюшная полость остается закрытой, то фосфоръ, находящійся въ кишечномъ каналѣ, мо-

жеть сохраняться неизмѣненнымъ довольно долго, даже въ теченіи недѣль. Вышеупомянутое открытіе фосфора производилось въ трупѣ, погребенномъ уже нѣсколько недѣль и снова вырытомъ ¹⁾). Можетъ быть, что въ этомъ случаѣ отложеніе жира въ окружности висцеральнаго канала способствовало сохраненію яда. Массы, извергнутыя рвотою, если онѣ сохраняются, часто также довольно долго допускаютъ открытіе фосфора. Фосфорная кашка, высушенная постепенно на воздухѣ, даже по прошествіи мѣсяцевъ, будучи размочена въ водѣ, даетъ фосфорически-свѣтящіяся пары, такъ какъ здѣсь постепенно образуется плотная кора, препятствующая прониканію кислорода. Въ случаѣ, если весь фосфоръ будетъ окисленъ, химическое доказательство отравленія невозможно. Тогда фосфоръ можетъ быть найденъ только въ видѣ фосфорной кислоты, но послѣдняя представляетъ постоянную составную часть животнаго тѣла и поддерживающей его пищи.

§ 142. Неоднократно былъ предлагаемъ вопросъ, *не могутъ ли фосфоръ или фосфорически-свѣтящіяся соединенія его (фосфористый водородъ) произойти при гнѣніи органическихъ веществъ*. Если бы вопросъ этотъ былъ рѣшенъ утвердительно, то всѣ способы для отысканія фосфора, употребляемые нами до сихъ поръ и описанные ниже, были бы непригодны. Въ отвѣтъ на этотъ вопросъ я могу сказать только то, что, какъ часто ни изслѣдовались гнѣющія животныя и растительныя вещества самаго разнообразнаго происхожденія, никогда еще они не давали тѣхъ реакцій, какія получаются съ неокисленнымъ фосфоромъ или фосфористымъ водородомъ.

§ 143. *Открытіе фосфора должно быть производимо такъ, чтобы выделить изъ изслѣдуемаго объекта или чистый фосфоръ, или, по крайней мѣрѣ, свѣтящіяся пары, или, наконецъ, первый продуктъ окисленія фосфора — фосфористую кислоту*. Первую часть этой задачи достигаютъ, по Митчерлиху ²⁾, перегонкой объекта, надлежащимъ образомъ измелченнаго. Перегонять должно кислую жидкость и потому въ объектъ прибавляютъ нѣсколько капель сѣрной кислоты до наступленія кислой реакціи ³⁾. Если объектъ

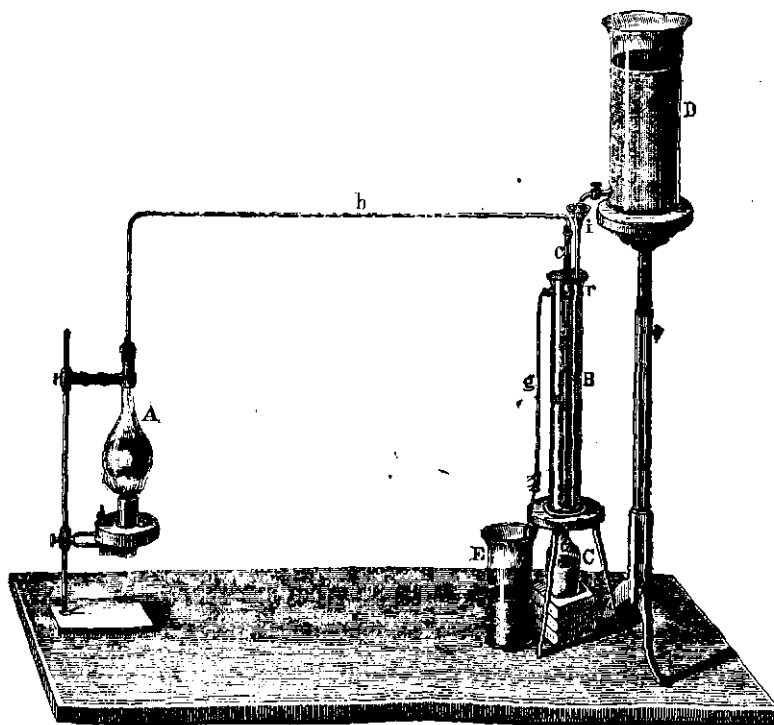
¹⁾ Pharm. Zeitsch. f. Russl., Jahrg. 2, стр. 87 (Примѣчаніе).

²⁾ Journ. f. pr. Chem., т. 66, стр. 238.

³⁾ Перегонка эта, какъ уже сказано, можетъ быть соединена съ изслѣдованіемъ на мышьячную кислоту и другіе дѣтучіе яды.

очень густъ, то его разводить водою до состоянія жидкой кашицы. Такъ какъ фосфоръ улетучивается изъ нагреваемой жидкости вмѣстѣ съ водяными парами, и такъ какъ именно при такихъ обстоятельствахъ отгоняющіеся пары явственно свѣтятся, то перегонка производится въ аппаратъ, допускающій точное наблюденіе паровъ, и въ такомъ помѣщеніи, изъ котораго удалены, по возможности, все источники посторонняго свѣта. Нагреваніе производится въ довольно большой колбѣ, а сгущеніе паровъ въ стеклянномъ приборѣ, устроенномъ по принципу такъ называемаго Либиховскаго холодильника, который можетъ быть приготовленъ всякимъ изъ стеклянной трубки, длиною около 2-хъ футовъ и около 1-го дюйма въ просвѣтѣ. Аппаратъ, предложенный для этой цѣли Митчерлихомъ и др., изображенъ на рис. 3. Развѣтіе свѣтящихся паровъ начинается въ то время,

Рис. 3.



когда жидкость будетъ близка къ температурѣ кипѣнія воды; весьма часто при малыхъ количествахъ фосфора замѣчаютъ появленіе свѣта въ трубкѣ непосредственно передъ тѣмъ мѣстомъ,

гдѣ находится первая капля испарившейся и вновь сгустившейся воды. Съ однимъ миллиграм. фосфора, при разведеніи 1:200000, Фрезеніусъ и Нейбауеръ ¹⁾ наблюдали развитіе свѣтящихся паровъ въ теченіи получаса. Гуземанъ и Марме ввели въ желудокъ кролику одинъ куб. сант. фосфорнаго масла (*oleum phosphoratum*) и затѣмъ убили его по прошествіи 5 часовъ. Изслѣдованное затѣмъ содержимое желудка дало явственно свѣтившіеся пары. При нѣсколько бѣльшемъ содержаніи фосфора въ дистиллатѣ пахотъ частички послѣдняго. Не смотря на такую чувствительность, способъ этотъ имѣетъ нѣкоторые недостатки, которыхъ желательно избѣжать. Липовицъ ²⁾ нашелъ, что нѣкоторые продукты гніенія животныхъ веществъ могутъ препятствовать появленію свѣтящихся паровъ; Шереръ показалъ, что сѣроводородъ и креозотъ производятъ такое-же дѣйствіе, и самъ Митчерлихъ сообщаетъ, что присутствіе алкоголя, ээира и терпентиннаго масла препятствуютъ появленію свѣтящихся паровъ. Хотя въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ въ объектѣ находится значительное количество фосфора, гдѣ въ дистиллатъ переходятъ частички послѣдняго и замѣчается характерный запахъ, и не можетъ быть ошибки въ распознаваніи, но весьма малыя количества могутъ остаться незамѣченными.

Другая невыгода этого способа та, что свойство фосфора свѣтиться соединено съ окисленіемъ его въ фосфористую кислоту. Аргіогі Шереръ ³⁾, можетъ быть, правъ, утверждая, что небольшія количества фосфора, окисляющіеся и свѣтящіеся въ воздухѣ, наполняющемъ колбу, могутъ остаться незамѣченными, а образующійся продуктъ окисленія отчасти можетъ и не попасть въ дистиллатъ. Этимъ затрудняется количественное опредѣленіе фосфора. На этомъ основаніи Шереръ предлагаетъ производить перегонку въ струѣ углекислоты и затѣмъ уже наблюдать свойство перегнанной жидкости свѣтиться, взбалтывая ее съ атмосфернымъ воздухомъ. Цѣль эта достигается тѣмъ, что въ объектѣ, подкисленномъ сѣрной кислотой, помѣщаютъ кусочки известкового шпата и начинаютъ нагрѣваніе только тогда, когда выдѣ-

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., т. 1, стр. 336. Я обращаю особенное вниманіе на эту весьма поучительную статью.

²⁾ Annal. d. Phys. u. Chem., т. 108, стр. 625.

³⁾ Annal. d. Chem. u. Phys., т. 112, стр. 216.

ляющаяся углекислота выгонить изъ прибора весь атмосферный воздухъ. Но, какъ ни рационаленъ кажется этотъ путь, едва-ли можно охотно отказаться отъ удобства наблюдать весьма характеристическіе, свѣтящіеся пары въ узкой трубкѣ холодильника — тѣмъ болѣе, что Фрезеніусъ показалъ, что при позднѣйшемъ взбалтываніи дистиллата явленіе это не паступаетъ такъ явственно, какъ при опытѣ, произведенномъ по способу Митчерлиха (тоже 1 млг. въ разведеніи 1:200000). Напротивъ, способъ Шерера должно всегда имѣть въ запасѣ для такихъ случаевъ, въ которыхъ должны быть опредѣляемы крайне малыя количества фосфора или въ которыхъ должно быть произведено количественное его опредѣленіе.

До сихъ поръ мы имѣли въ виду только тотъ случай, гдѣ отдѣляется и узнается свободный фосфоръ. Остается рѣшить вопросъ, какъ должно поступать тамъ, гдѣ можетъ быть отдѣленъ только одинъ изъ ближайшихъ продуктовъ его окисленія, — фосфористая кислота, или тамъ, гдѣ, найдя свѣтящіеся пары, мы желаемъ подтвердить результатъ нашего наблюденія опредѣленіемъ образующейся при этомъ фосфористой кислоты.

Въ этомъ отношеніи я прежде всего долженъ указать на способъ Шерера ¹⁾, о которомъ мы уже говорили при описаніи предварительныхъ пробъ. Пары неокисленного фосфора и фосфористой кислоты, даже при самомъ ничтожномъ содержаніи, возстановляютъ серебряныя соли и потому окрашиваютъ въ черный цвѣтъ полоски шведской бумаги, пропитанныя растворомъ азотнокислой или сѣрноокислой окиси серебра. Реакція эта столь чувствительна, что тамъ, гдѣ она не удается, нѣтъ надобности ни въ какихъ дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ на фосфоръ. Въ такой отрицательной доказательности заключается главное достоинство способа Шерера. Напротивъ, реакція эта можетъ удаваться и въ отсутствіи названныхъ веществъ. Сѣроводородъ, а также муравьиная кислота даютъ совершенно сходныя реакціи. На этомъ основаніи Шереръ предлагалъ одновременно производить пробу и на сѣроводородъ посредствомъ свинцовой бумажки, которая не бурѣетъ отъ фосфора и фосфористой кислоты, но измѣняется сѣроводородомъ. Фрезеніусъ и Нейбауеръ утверждаютъ, что, хотя

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Phys., т. 112, стр. 216.

бумага, смоченная растворомъ свинцоваго сахара, и бурѣетъ отъ озона, происходящаго въ присутствіи фосфора, но что реакція эта наступаетъ весьма медленно. Точно также полоски бумаги, пропитанныя нитропруссиднымъ натріемъ, мышьяковистой кислотой или хлористой сурьмой, могутъ указывать на присутствіе сѣроводорода, но въ тоже время всѣ эти реакціи доказываютъ только, что произведенная проба была недостаточна; онѣ оставляютъ насъ въ недоумѣніи въ томъ случаѣ, если, кромѣ сѣроводорода, находились также фосфоръ или фосфористая кислота. Для рѣшенія этого вопроса Шереръ хотѣлъ воспользоваться тѣмъ обстоятельствомъ, что оба послѣднія вещества при дѣйствіи на серебрянныя соли даютъ фосфорную кислоту; онъ предложилъ различные способы для того, чтобы опредѣлять фосфорную кислоту, образовавшуюся въ полоскахъ бумаги. Для этого должно извлечь бумагу горячей водой, осадить серебро соляной кислотой, профильтровать растворъ и въ фильтратѣ отыскивать фосфорную кислоту молибденовокислымъ амміакомъ. По другому предложенію, должно окислить жидкость царской водкой и въ фильтратѣ, выпаренномъ на водяной банѣ, опредѣлять фосфорную кислоту. Фрезеніусъ отдастъ преимущество послѣднему способу, такъ какъ имъ опредѣляется и фосфоръ, выдѣленный въ формѣ фосфористаго серебра, но въ тоже время обращаетъ вниманіе на то обстоятельство, что онъ примѣнимъ только тогда, когда въ одинаковомъ по величинѣ кусочкѣ той-же самой фильтровальной бумаги не можетъ быть найдено фосфорной кислоты.

Прекрасный способъ для опредѣленія фосфора и фосфористой кислоты сообщенъ Дюссаромъ ¹⁾ и Блондло ²⁾. При дѣйствіи вышеописанной жидкости, смѣшанной съ чистой сѣрной кислотой, на химически чистый цинкъ ³⁾ развивается смѣсь газовъ, которая, будучи зажжена, горитъ зеленымъ пламенемъ или, по крайней мѣрѣ, внутренній конусъ послѣдняго окрашенъ въ явно зеленой цвѣтъ. Газъ долженъ предварительно пройти черезъ кусочки пемзы, смоченные каліинымъ щелокомъ для осво-

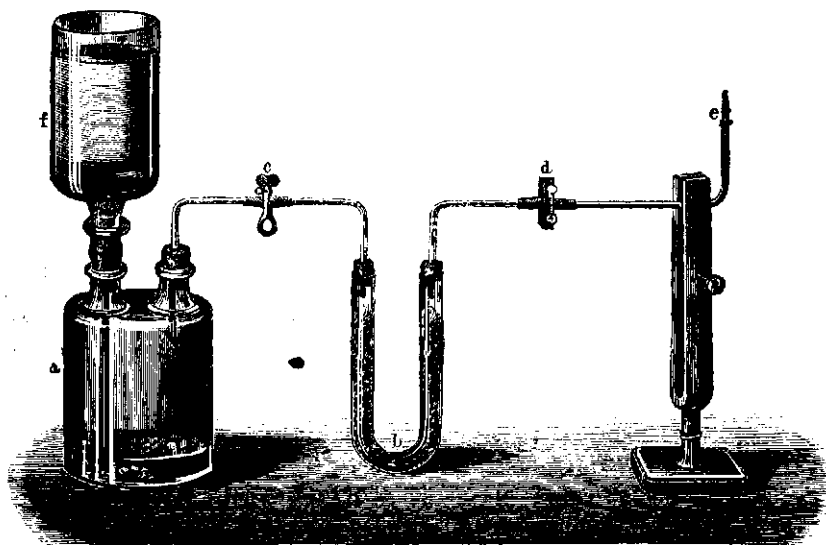
¹⁾ Compt. rend., т. 43, стр. 1126.

²⁾ Journ. d. pharm. et d. chim., sér. 3, т. 40, стр. 25, а также *Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem.*, т. 1, стр. 129.

³⁾ Послѣдній долженъ быть въ особенности свободенъ отъ фосфористаго цинка.

божденія отъ сѣроводорода; кромѣ того, зажигаемый газъ не долженъ выходить изъ стекляннаго острія, такъ какъ развивающееся при этомъ натровое окрашиваніе пламени препятствуетъ реакціи. Поэтому въ отверстіи стеклянной трубки укрѣпляютъ платиновый наконечникъ паяльной трубки. Если желаютъ сдѣлать замѣтны даже и слѣды фосфора, то надъ упомянутымъ наконечникомъ укрѣпляютъ широкую стеклянную трубку, подобно тому, какъ это дѣлается при опытѣ, называемомъ химической гармоникой. Въ остальномъ для этого опыта пригоденъ всякій приборъ, устроенный по принципу Маршева аппарата. Фрезеніусъ и Нейбауеръ употребляли въ своихъ опытахъ приборъ, изображенный на рис. 4, который понятенъ безъ всякихъ дальнѣйшихъ объ-

Рис. 4.



ясненій. Мы уже замѣтили выше, что сѣроводородъ долженъ быть выдѣленъ прежде зажиганія газа, такъ какъ онъ препятствуетъ реакціи; здѣсь должно добавить, что точно также сѣрнистая кислота, мышьяковистый и сурьмянистый водородъ должны быть предварительно удалены и что, наконецъ, пары алкоголя и эфира, а также и нѣкоторые другія органическія вещества болѣе или менѣе препятствуютъ реакціи.

Блондло сдѣлалъ наблюденіе, что получаемая вышеописаннымъ образомъ водородная смѣсь, будучи пропускаема въ растворъ (нейтральный) азотнокислой окиси серебра, даетъ

бурый осадокъ, содержащій фосфористое серебро, которое въ свою очередь, приходя въ соприкосновеніе съ цинкомъ и кислотой, выдѣляетъ газъ, горящій зеленымъ пламенемъ. Онъ воспользовался этимъ обстоятельствомъ для удаленія тѣхъ постороннихъ веществъ, которыя препятствовали реакціи при способѣ Дюссара. Предложенный имъ путь опыта таковъ: прежде всего онъ помѣщаетъ изслѣдуемое вещество (остатки пищи, рвоту и т. д.), смѣшанное съ необходимымъ количествомъ воды, въ довольно большой приборъ для развитія газа, обрабатываютъ его сѣрной кислотой и цинкомъ и пропускаетъ развивающіеся газы въ нейтральный растворъ серебра. Когда при долговременномъ пропусканіи газа черезъ жидкость, содержащую серебрянную соль (въ избыткѣ), количество осадка перестаетъ увеличиваться, то его отфильтровываютъ, промываютъ и вновь обрабатываютъ чистымъ цинкомъ и разведенной сѣрной кислотой. Фрезениусъ и Нейбауеръ доказали (1. с.), что, не смотря на отрицаніе Розе ¹⁾, дѣйствительно при пропусканіи газа въ серебрянный растворъ значительная часть фосфора осаждается въ видѣ фосфористаго серебра (около $\frac{2}{3}$). Они доказали также, что въ осадкѣ изъ дистиллата, полученнаго по способу Митчерлиха-Шерера и затѣмъ обработаннаго растворомъ серебра, находится фосфористое серебро ²⁾. Наконецъ, названные авторы предложили способъ изслѣдованія, соединяющій въ себѣ способы Митчерлиха Шерера и Блондло и заслуживающій, по моему мнѣнію, рѣшительнаго преимущества предъ всѣми другими.

¹⁾ *Traité d. chim. analytique*, 1859, т. 1, стр. 516.

²⁾ Герапатъ утверждаетъ, что получаютъ изъ костяной золы, суперфосфата и другихъ фосфорнокислыхъ солей осадокъ, содержащій фосфоръ (*Pharm. Journ.*, т. 7, стр. 57). Однако, просмотрѣвъ оригинальную работу, я долженъ согласиться съ мнѣніемъ Отто, что Герапатъ, вѣроятно, употреблялъ цинкъ, содержащій фосфоръ (см. у *Отто* въ *Zeitschr. f. Chem.*, т. 2, стр. 733). Впрочемъ, изъ подлинной работы невиднo также, не былъ ли серебрянный осадокъ, о которомъ говоритъ Герапатъ, произведенъ мышьякомъ, который можетъ встрѣчаться въ костяной золѣ, рѣдко отсутствуетъ въ продажномъ суперфосфатѣ и встрѣчается иногда, хотя только въ видѣ слѣдовъ, и въ другихъ фосфорнокислыхъ соляхъ. Я повторять опытъ Герапата съ совершенно чистыми матеріалами и даже послѣ 24-хъ часового пропусканія газа черезъ серебрянный растворъ не замѣтилъ описаннаго имъ явленія; Фрезениусъ получилъ тотъ-же результатъ. См. также *Zeitschr. f. anal. Chem.*, т. 6, стр. 203 и 297.

Если по реакціи на серебро, упомянутой въ предварительныхъ пробахъ, мы можемъ предположить, что фосфоръ находится въ такомъ ничтожномъ количествѣ, при которомъ опытъ Митчерлиха не можетъ дать удовлетворительнаго результата, то вещество, назначенное для главнаго изслѣдованія на фосфоръ, должно быть подвергнуто перегонкѣ по способу Митчерлиха-Шерера, т. е., въ атмосферѣ углекислоты. Если первая часть дистиллата свѣтится при взбалтываніи въ темнотѣ или въ ней замѣчаются взвѣшенные частички фосфора, то такой результатъ весьма хорошъ. Если же не получимъ этихъ признаковъ присутствія фосфора, то дистиллатъ обрабатывается растворомъ азотнокислаго серебра и смѣшивается съ слѣдующей порціей перегоняющейся жидкости. Собранный затѣмъ и достаточно промытый осадокъ помѣщается въ аппаратъ для полученія водорода, для чего можетъ служить приборъ, изображенный на рис. 4., при чемъ водородъ долженъ быть предварительно испытанъ относительно своей чистоты тщательнымъ наблюденіемъ пламени. Только тогда, когда пламя это оставалось совершенно безцвѣтнымъ, результатъ опыта можетъ имѣть какое-либо значеніе. При одномъ миллиграммѣ фосфора на 200000 частей жидкости (воды и гнилой крови), Фрезениусъ и Нейбауеръ получили слѣдующій результатъ: первые 400 кубическ. сант. выдѣлившагося водорода дали весьма ясную реакцію на фосфоръ; слѣдующіе 400 куб. сант. дали, хотя слабую, но всё-таки весьма явственную реакцію; наконецъ, реакція третьей порціи въ 400 кубическ. сант. была едва замѣтна. Относительно спектра зеленого пламени фосфора см. статью Кристофля и Бейльштейна въ *Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem.*, т. 2, стр. 465 и т. 3, стр. 147, а также статью Гофмана въ *Annal. der Phys.*, т. 147, стр. 92.

Если еще до перегонки большая часть фосфора перешла въ фосфористую кислоту, то большая часть послѣдней остается въ перегонной стеклянкѣ. Въ такомъ случаѣ съ этимъ остаткомъ можно поступать по способу Блондло, т. е., непосредственнымъ дѣйствіемъ сѣрной кислоты и цинка переводить фосфористую кислоту въ газообразное вещество, которое можетъ быть собрано серебрянымъ растворомъ, а затѣмъ поступать съ серебрянымъ осадкомъ такъ, какъ было описано выше. Находящаяся

въ такихъ смѣсяхъ фосфорная кислота остается при этомъ неразложенной; напротивъ, фосфорноватистая кислота (припимаемая иногда, какъ лѣкарство) даетъ ту-же реакцію.

Всякій, имѣвшій случай убѣдиться въ точности описаннаго способа дѣйствія, согласится, что онъ пригоденъ всюду. Поэтому считаю излишнимъ входить въ описаніе способовъ, которые, какъ напр., предложенный Липовидемъ ¹⁾, рассчитаны для такихъ случаевъ, въ которыхъ полученіе свѣтящихся паровъ, по Митчерлиху, чѣмъ-либо затруднено. Тоже самое должно быть сказано о способѣ Тейлора, предлагающаго извлекать фосфоръ изъ смѣсей сѣрнистымъ углеродомъ, а также о новомъ способѣ Бастелера, при которомъ, какъ извлекающее средство, употребляется эфиръ, а по испареніи послѣдняго жиръ удаляется непродолжительнымъ дѣйствіемъ амміака.

§ 144. Если въ нашемъ распоряженіи остается еще нѣкоторое количество воднаго дестиллата изслѣдованнаго вещества, то часть его, по возможности съ взвѣшеннымъ фосфоромъ, должна быть запаяна въ стеклянную трубку и представлена, какъ *corpus delicti*. Тогда по прошествіи нѣсколькихъ недѣль вскрытіемъ трубки и взбалтываніемъ жидкости съ воздухомъ можно убѣдить судебную власть въ присутствіи свѣтящихся паровъ. Того-же можно достигнуть, произведя опытъ Дюссара-Блондло.

§ 145. Другую порцію воднаго дестиллата можно осторожно выпарить въ платиновой чашкѣ помощію небольшого спиртового или газоваго пламени; въ тотъ моментъ, когда вода улетучится и гидратъ фосфористой кислоты разложится, произойдетъ интенсивный свѣтъ, явственно замѣтный въ темномъ помѣщеніи.

Наконецъ, часть воднаго дестиллата съ прибавленіемъ нѣсколькихъ капель азотной кислоты и небольшого количества селитры можно высушить, прокалить и затѣмъ, растворивъ оста-

¹⁾ Ann. d. Phys. u. Chem., т. 90, стр. 660. Л. нагреваетъ изслѣдуемое вещество съ сѣрой до 50—60° Ц. для полученія соединенія сѣры съ фосфоромъ. Затѣмъ, собравъ на бумагу и высушивъ полученное вещество на воздухѣ при нѣсколько возвышенной температурѣ, замѣчаетъ развитіе свѣтящихся паровъ. Вещество это, облитое растворомъ азотнокислаго серебра, окрашивается въ зеленовато-черный цвѣтъ. Замѣчанія объ этомъ способѣ см. у Мюльдера въ Arch. f. holländ. Beitr., т. 2, стр. 4 и Zeitschr. f. anal. Chem., т. 2, стр. 111, а также у Кассера, Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 5, стр. 386.

токъ, опредѣлить въ немъ фосфорную кислоту посредствомъ молибденово-кислаго амміака или магнезіальной смѣси. Положительный результатъ этой пробы можетъ, однако, тогда только имѣть значеніе, если предварительно было уже наблюдаемо образование свѣтящихся паровъ или зеленое окрашиваніе пламени. Небольшія количества фосфорной кислоты могутъ получиться отъ попаденія брызгъ изъ изслѣдуемаго объекта въ дистиллатъ.

§ 146. Если съ частію объекта должно произвести *количественное опредѣленіе* фосфора, то, по Фрезеніусу и Нейбауеру, поступаютъ совершенно также, какъ и въ опытѣ Митчерлиха-Шерера, съ тѣмъ только отличіемъ, что дистиллатъ проводится до дна маленькой тубулярной колбы, въ которой находится немного воды и которая соединена съ U-образную трубкой. Въ послѣдней находится нейтральный раствора серебра. Перегонка продолжается 2—2½ часа; въ то время, какъ твердый фосфоръ остается въ колбочкѣ, пары его задерживаются U-образной трубкой. Затѣмъ, продолжая поддерживать токъ углекислоты, нагреваютъ колбочку до тѣхъ поръ, пока не выдѣлится весь фосфоръ и не перейдетъ въ серебрянный растворъ. Если бы при первой перегонкѣ механически увлечена была часть фосфорной кислоты, то послѣдняя будетъ задержана колбочкой. Только тамъ, гдѣ въ дистиллатъ переходитъ большое количество твердаго фосфора, можно пренебречь упомянутой примѣсью фосфорной кислоты и прямо смѣшать содержимое колбочки съ содержимымъ U-образной трубки. Содержимое послѣдней (одно или въ смѣси съ содержимымъ колбочки) окисляется царской водкой; по прошествіи нѣкотораго времени хлористое серебро отфильтровывается. Въ фильтратѣ фосфорная кислота осаждается магнезіальной смѣсью. Осадокъ отфильтровывается при соблюденіи вышеупомянутыхъ предосторожностей, промывается, прокаливается и взвѣшивается въ видѣ фосфорно-кислой магнезіи. 100 частей послѣдней соотвѣтствуютъ 27928 частямъ фосфора. Количество фосфорной кислоты можетъ быть опредѣлено также титрованіемъ уксуснокислой окисью урана. Понятно само собою, что при количественномъ опредѣленіи всегда получается только часть употребленнаго фосфора ¹⁾. Поэтому химикъ можетъ только

¹⁾ См. статью Шиффердеккера въ Zeitschr. f. anal. Chem., т. 4, стр. 26.

рѣшить, достаточно ли было количество фосфора, полученнаго при изслѣдованіи для того, чтобы произвести смерть, или нѣтъ.

§ 147. Если доказано вообще присутствіе фосфора, то часто весьма важно узнать, *въ какой формѣ* онъ былъ употребленъ. Здѣсь въ особенности должно имѣть въ виду вспыхивающую массу спичекъ и употребляемое для отравленія крысъ фосфорное тѣсто. Относительно первой должно имѣть въ виду, что она болѣею частью содержитъ также и перекись свинца (перекись марганца и сурикъ), которая можетъ быть легко опредѣлена. Обстоятельство это во многихъ случаяхъ даетъ лучшіе результаты, чѣмъ содержаніе сѣры, которая весьма часто, но не всегда, имѣется въ соскобленной вспыхивающей массѣ. Если даже и можно опредѣлить присутствіе сѣры, то при этомъ должно помнить, что многіе аптекари употребляютъ для приготовленія фосфорной кашки нечистый фосфоръ, а его мягкое соединеніе съ сѣрой. Иногда къ такой кашкѣ прибавляется также грубо измелченная горчица, которая такимъ образомъ иногда можетъ навести насъ на правильный путь. Для распознаванія горчичнаго сѣмени должно обращать вниманіе на удлинненные въ направленіи радіусовъ толстостѣнные краснобурныя клѣточки наружной оболочки сѣмени, лежація тотчасъ подъ слоемъ безцвѣтныхъ клѣточекъ эпителия ¹⁾.

§ 148. Продажный фосфоръ можетъ содержать примѣсъ мышьяка, что также должно имѣть въ виду, когда при отравленіи фосфоромъ находятся также слѣды названнаго элемента.

§ 149. Если при слѣдованіи способу Дюссара-Блондло *фосфористая и фосфорноватистая кислоты* могутъ дать поводъ къ ошибкѣ, то и при употребленіи способа Митчерлиха онѣ тоже не даютъ свѣтящихся паровъ и, кромѣ того, переносятся въ весьма значительныхъ пріемахъ, не вызывая припадковъ отравленія, свойственныхъ фосфору. Обѣ кислоты отличаются большою склонностью воспринимать кислородъ. Онѣ восстанавливаютъ нѣкоторыя соли тяжелыхъ металловъ (соли золота, серебра и мѣди). При нагреваніи концентрированныхъ кислотъ или ихъ солей образуется способный къ горѣнію фосфористый водородъ вмѣстѣ съ фосфорной кислотой (и—при фосфорноватистой кислотѣ—свободный фосфоръ). Для медицинскихъ цѣлей

¹⁾ См. у *Beria Anat. Atlas*, т. 46.

употребляются *фосфорноватистокислые соли извести, натра и закиси железа*. Всѣ онѣ растворимы въ водѣ, а натронная соль также и въ спиртѣ. Если при какомъ-нибудь отравленіи отравляющимъ веществомъ послужить одинъ изъ фосфористыхъ металловъ, напр., *фосфористый калий, фосфористый натрій или фосфористый кальцій*, то нельзя надѣяться найти эти вещества въ содержимомъ желудка или кишекъ, и даже во рвотѣ. Какъ извѣстно, они тотчасъ-же разлагаются, лишь только приходятъ въ прикосновеніе съ водою, при чемъ происходитъ (самовоспламеняющійся) *фосфористый водородъ*. Даже искусственное введеніе этихъ соединеній въ желудокъ неразложившимися можетъ быть достигнуто только особыми приемами (напр., быстрымъ проглатываніемъ даннаго вещества, растертаго съ масломъ). Затѣмъ должна наступить сильная отрыжка, въ которой не трудно узнать фосфористый водородъ, обладающій столь характеристическимъ, противнымъ запахомъ. Вдыханіемъ *фосфористаго водорода*, говорятъ, однажды пробовали произвести отравленіе. Самое отравленіе не могло бы быть доказано на трупѣ химическими приемами, хотя въ данной газовой смѣси или въ данномъ воздухѣ и можетъ несомнѣнно быть открыта даже малѣйшая примѣсь этого газа по запаху и по возстановленію солей серебра, мѣди и золота, наступающему подъ вліяніемъ этого газа (см. упомянутую въ § 23 работу Богомолова). То обстоятельство, что при кипяченіи фосфора съ щелочными жидкостями (разведеннымъ калийнымъ щелокомъ), кромѣ фосфорноватистокислой соли, происходитъ и газообразный фосфористый водородъ, выделяющій золото изъ хлористаго его соединенія и превращающійся самъ въ фосфорную кислоту, служило прежде Виггерсу для открытія фосфора¹⁾, но способъ этотъ не представляетъ въ настоящее время никакихъ преимуществъ предъ вышеописанными.

§ 150. Все сказанное о фосфорѣ относится только къ таемъ называемому *обыкновенному, безцвѣтному фосфору*.

Последній при низкихъ температурахъ твердъ и хрупокъ, между 15° и 20° онъ становится мягкимъ, какъ воскъ²⁾. Онъ находится въ торговлѣ большею частью въ видѣ цилиндровъ, толщиною около $\frac{1}{2}$ дюйма; при +10 градусахъ

¹⁾ Canstatt's Jahresbericht für Pharmacie за 1834, стр. 84.

²⁾ Небольшая примѣсь сѣры дѣлаетъ его хрупкимъ и при высшей температурѣ.

уд. вѣсъ его = 1,826 — 1,840. Изъ растворовъ въ сѣрнистомъ углеродѣ онъ кристаллизуется въ различныхъ формахъ правильной системы (въ ромбическихъ додекаэдрахъ, кубахъ и октаэдрахъ); точка плавленія его лежитъ при 44,3°; при этомъ онъ переходитъ, сильно расширяясь, въ преломляющую свѣтъ безцвѣтную жидкость. Подъ водою, особенно же въ слабомъ калийномъ щелокѣ, онъ затвердѣваетъ часто лишь гораздо ниже температуры плавленія. Точка кипѣнія его лежитъ при 290°; пары фосфора безцвѣтны и имѣютъ уд. вѣсъ = 4,284. Впрочемъ, какъ уже упомянуто выше, фосфоръ легко улетучивается съ водными парами и медленно испаряется даже при температурѣ ниже 0°. Въ водѣ онъ весьма трудно растворимъ¹⁾, нѣсколько легче въ спиртѣ. Эфиръ растворяетъ около $\frac{1}{200}$ части своего вѣса (aether phosphoratus); терпентинное и другія эфирныя масла растворяютъ большее количество. (Употребляемое въ медицине *ol. terebinthinae phosphoratum* содержитъ въ одной унціи около 7 гранъ). Жирныя масла растворяютъ нѣсколько меньшее количество, чѣмъ эфирныя (*lipimentum s. ol. phosphoratum* фармакопей должно содержать въ одной унціи миндальнаго или прованскаго масла 3 гранъ фосфора). Въ хлороформѣ, бензинѣ и особенно въ сѣрнистомъ углеродѣ фосфоръ легко растворимъ. Сохраняемый подъ водою, онъ покрывается бѣлой непрозрачной коркой. Подъ влияніемъ свѣта онъ становится красновато-желтымъ. При продолжительномъ нагреваніи безъ доступа воздуха до 233—267° онъ переходитъ въ красное (такъ называемое аморфное) видоизмѣненіе. На воздухѣ фосфоръ быстро окисляется въ фосфористую кислоту съ выдѣленіемъ свѣтящихся паровъ. Развивающейся при этомъ теплоты часто бываетъ достаточно, чтобы воспламенить неокисленную еще массу, которая сгораетъ тогда красновато-желтымъ пламенемъ въ фосфорную кислоту. Фосфоръ загорается при температурѣ около 60°. Въ соприкосновеніи съ воздухомъ онъ превращаетъ кислородъ послѣдняго въ озонъ; послѣдній можетъ быть открытъ озонометрической бумажкой (йодистый калий и крахмалъ). Появляющийся при этомъ такъ называемый фосфорный запахъ долженъ быть во всякомъ случаѣ приписать отчасти озону. Развивающееся при этомъ бѣлое вещество содержитъ азотистокислый аммиакъ; съ сѣрой фосфоръ соединяется въ самыхъ разнообразныхъ пропорціяхъ. Изъ которыхъ нѣкоторые изъ этихъ соединений при обыкновенной температурѣ мягки. Онъ соединяется также съ бѣлой или меньшей энергіей съ селеномъ, хлоромъ, бромомъ и йодомъ. Со многими металлами онъ даетъ фосфористыя соединения, которые отчасти (особенно соединения легкихъ металловъ) разлагаются водою съ выдѣленіемъ фосфористаго водорода. Будучи нагрѣтъ съ калийнымъ или натроннымъ щелокомъ (точно также и съ спиртными растворами этихъ щелочей), онъ даетъ фосфорноватистокислую соль и фосфористый водородъ. При нагреваніи фосфора съ жѣдными гидратами кали, натрия, барита или цинка получаются смѣси фосфористыхъ металловъ и солей фосфорноватистой или вследствие вторичнаго разложенія фосфорной кислоты. Фосфоръ въ твердомъ видѣ или фосфорные пары, будучи введены въ растворы солей золота, платины, серебра, ртути и мѣди, производятъ также, какъ и газообразный фосфористый водородъ, возстановленіе (при чемъ образуется фосфорная кислота) и выдѣленіе чистаго или фосфористаго металла.

¹⁾ Вода растворяетъ небольшое количество фосфорныхъ паровъ, которые въ свою очередь постепенно окисляются въ фосфористую и фосфорную кислоты.

Красный фосфор поступает въ торговлю въ видѣ красно-бураго порошка. Онъ не свѣтится и не пахнетъ при лежаніи на воздухѣ, считается постояннымъ ¹⁾ и недовитымъ. Уд. вѣсъ = 2,1. Въ алкоголь, эфиръ, хлороформъ и стрихнинъ углеродъ онъ не растворимъ. Онъ плавится при гораздо высшей температурѣ, чѣмъ обыкновенный фосфоръ, а при нагреваніи до 280—290° переходитъ въ обыкновенное видоизмѣненіе. Легко возстановляемымъ металлическія соли разлагаются краснымъ фосфоромъ также, какъ и обыкновеннымъ.

Нѣкоторыя другія видоизмѣненія фосфора, какъ, напр., черное Тенаровское видоизмѣненіе, не имѣютъ пока для насъ никакого интереса.

II. Алкалоиды и органическіе яды, которые могутъ быть извлекаемы изъ богатываніемъ съ растворяющими жидкостями.

Общія замѣчанія.

§ 151. Къ этому классу мы относимъ извѣстное число ядовъ, которые отличаются бѣльшимъ или меньшимъ содержаніемъ азота, которые по своимъ химическимъ свойствамъ могутъ быть отчасти причислены къ основаніямъ ²⁾ и, какъ таковыя, даютъ болѣе или менѣе правильныя соли съ органическими и неорганическими кислотами и, далѣе, вещества, которыя новѣйшая химія разсматриваетъ, какъ органическія производныя амміака, хотя до сихъ поръ бѣльшею частію и не можетъ дать точныхъ указаній о бѣльжайшей группировкѣ ихъ составныхъ частей. При этомъ ради практическихъ цѣлей нельзя избѣжать, чтобы вмѣстѣ съ ядовитыми алкалоидами не описывать также и нѣкоторыхъ такихъ, которые употребляются, какъ лѣкарства, но при этомъ, строго говоря, едва ли могутъ быть причислены къ ядамъ. Равнымъ образомъ здѣсь же должны быть описаны и нѣкоторые безъазотистые яды органическаго происхожденія, какъ, напр., дигиталинъ и т. д., такъ какъ они получаютъ тѣми-же отдѣлительными способами, какъ и алкалоиды.

§ 152. Относящіеся сюда яды бѣльшею частію должно называть сильнѣйшими изъ всѣхъ вообще извѣстныхъ. Часто уже чрезъ

¹⁾ Однако при сохраненіи на воздухѣ онъ, какъ кажется, окисляется, хотя и весьма медленно, въ фосфористую и фосфорную кислоты. Вслѣдствіе образованія этихъ послѣднихъ онъ становится постепенно болѣе влажнымъ и имѣетъ кислую реакцію.

²⁾ Конечно, нѣкоторыя вещества, описываемыя нами въ этомъ отдѣлѣ, имѣютъ лишь незначительную склонность къ соединенію съ кислотами, такъ что ихъ отличаютъ отъ алкалоидовъ подѣ именемъ «индифферентныхъ азотистыхъ веществъ», но въ виду практическихъ цѣлей отдѣльное описаніе ихъ было бы излишнимъ.

вычайно маленькія количества ихъ могутъ производить смерть. О *дѣйствіи* ихъ можно сказать лишь немного общаго. Бѣльшая часть ихъ дѣйствуетъ специфическимъ образомъ на ту или другую часть животнаго тѣла, такъ что иногда физиологическими реакціями они могутъ быть различены гораздо рѣзче, чѣмъ химическими. При этомъ должно признаться, что хотя припадки, наблюдаемые при отравленіяхъ многими алкалоидами, часто въ высшей степени характеристичны на живомъ организмѣ, но что тѣже самые яды оставляютъ иногда послѣ смерти такъ мало доступныхъ контролю патологическихъ измѣненій, что по однимъ результатамъ вскрытія мы лишь рѣдко можемъ прійти къ заключенію объ отравленіи однимъ изъ этихъ ядовъ. То небольшое, что заслуживаетъ замѣчанія въ этомъ отношеніи, будетъ изложено нами при описаніи отдѣльныхъ алкалоидовъ.

§ 153. Относительно *органовъ, которые должны быть изслѣдованы при смерти отъ отравленія однимъ изъ описываемыхъ веществъ*, вообще должно сказать слѣдующее: если между отравленіемъ и смертью прошло не слишкомъ много времени, то тамъ, гдѣ ядъ былъ введенъ въ тѣло черезъ ротъ, бѣльшую часть можно найти остатки его въ желудкѣ. Слѣдовательно, подвергаютъ изслѣдованію часть послѣдняго (содержимое и стѣнки выстѣ). Если же прошло уже болѣе значительное время, то ядъ можетъ быть найденъ, но крайней мѣрѣ при многихъ алкалоидахъ, и на дальнѣйшемъ протяженіи кишечнаго канала, такъ что изслѣдованіе должно распространяться и на верхнюю часть послѣдняго и даже на каловыя массы. Если въ названныхъ частяхъ не находится яда, то этимъ еще вовсе не доказывается, чтобы онъ совсѣмъ не поступалъ въ тѣло. Всасываніе описываемыхъ ядовъ и особенно алкалоидовъ происходитъ чисто весьма быстро. Для бѣльшей части послѣднихъ уже доказано, что они переходятъ въ кровь, не разлагаясь или только превращаясь въ растворимыя соли. Поэтому въ такихъ случаяхъ часто можно еще надѣяться получить ядъ изъ крови. Особеннаго же вниманія кровь заслуживаетъ тамъ, гдѣ ядъ былъ введенъ подъ кожу. Хотя не для всѣхъ ядовъ доказано, чтобы другія части животнаго тѣла, какъ, напр., печень, селезенка, почки, мозгъ и т. д., обладали особенной поглощающей способностью, но изслѣдованіе этихъ частей часто потому уже можетъ быть соединяемо съ из-

слѣдованіемъ крови, что онѣ болѣе или менѣе богаты этой жидкостью. Нѣкоторые яды могутъ быть найдены въ печени въ болѣе значительныхъ количествахъ, и относительно стрихнина доказано опытами, произведенными подъ моимъ руководствомъ, что при невезащномъ смертельномъ исходѣ отравленія, даже если между послѣднимъ и смертью прошло нѣсколько дней, ядъ все еще можетъ быть найденъ въ названномъ органѣ. Для многихъ алкалоидовъ доказана возможность выдѣленія мочою. Поэтому и здѣсь названное выдѣленіе должно пользоваться особеннымъ вниманіемъ. Особенно же важно изслѣдовать мочу въ тѣхъ случаяхъ, когда ядъ, относящійся къ разряду алкалоидовъ, попадаетъ въ тѣло не черезъ ротъ или прямую кишку, но черезъ непосредственное впрыскиваніе въ кровь или черезъ введеніе подъ кожу. По мѣрѣ того, какъ подкожное употребленіе сильно дѣйствующихъ лѣкарствъ все болѣе и болѣе распространяется и становится извѣстнымъ даже и не-врачамъ, въ той-же мѣрѣ должно ожидать и увеличенія числа случаевъ, подлежащихъ изслѣдованію судебного химика, въ которыхъ этимъ путемъ будутъ совершаться убійства и самоубійства или же покушенія на нихъ.

§ 154. *Относительно періода времени, въ теченіи котораго можно надѣяться, что какой-либо алкалоидъ или другой изъ относящихся сюда ядовъ сохранится неразложеннымъ въ живомъ животномъ тѣлѣ, также можетъ быть сказано мало общаго. Часть этихъ ядовъ разлагается быстро, большинство же гораздо прочнѣе, чѣмъ обыкновенно думаютъ.*

§ 155. Относящіеся сюда яды во многихъ случаяхъ служатъ для отравленія не въ чистомъ видѣ, но попадаютъ въ объектъ химическаго изслѣдованія вмѣстѣ съ тѣми *растительными частями*, естественными составными частями которыхъ они служатъ. При этомъ, кромѣ собственно алкалоида, часто къ правильному заключенію могутъ привести и нѣкоторыя гистологическія особенности (см. напр., о волоскахъ сѣмянъ челибухи при описаніи стрихнина, о сѣменахъ сонной одури при описаніи атропина) или нѣкоторыя сопровождающія побочныя вещества (меконовая кислота для алкалоидовъ опія, синее красящее вещество ягодъ сонной одури). Такія сопровождающія составныя части должны быть отчасти принимаемы въ соображеніе и тамъ, гдѣ отравленіе произведено какими-либо препаратами (отварами,

настойками, экстрактами) растительных частей, содержащих алкалоиды.

§ 156. При отравленіяхъ алкалоидами и сродными съ ними веществами стремятся къ тому, чтобы изъ объекта изслѣдованія выдѣлить самый ядъ въ свободномъ состояніи и въ такой степени чистоты, чтобы возможно было произвести необходимыя реакціи, опредѣляющія природу яда. Такъ какъ часто самыхъ малыхъ количествъ яда достаточно для причиненія смерти, и притомъ нѣкоторые яды весьма быстро распространяются въ тѣлѣ, такъ какъ вообще весьма трудно освободить ихъ отъ сопровождающихъ веществъ, и при томъ мы не обладаемъ для этой цѣли безъ вреда для алкалоида столь сильными средствами, какъ для отдѣленія большинства металлическихъ ядовъ, то уже а priori должно быть понятно, что выполненіе относящихся сюда задачъ часто соединено для химика съ значительными трудностями.

§ 157. Алкалоиды и другіе члены этой группы представляютъ при обыкновенной температурѣ частью твердые и притомъ болѣею частью кристаллическія тѣла; частью жидкія (кокаинъ, никотинъ). Различіе между летучими и нелетучими алкалоидами не можетъ быть считаемо существеннымъ, такъ какъ болѣею часть (твердыхъ при обыкновенной температурѣ) алкалоидовъ, которые прежде причислялись къ нелетучимъ, можетъ возгоняться при высшихъ температурахъ, по крайней мѣрѣ отчасти не измѣняясь. Многіе алкалоиды въ несвязанномъ состояніи трудно растворимы въ водѣ и, напротивъ, болѣе или менѣе легко растворяются въ алкогольѣ, эфирѣ, амиловомъ спиртѣ, бензинѣ, хлороформѣ и т. д. Соли ихъ (особенно кислыя) съ болѣе крепкими минеральными кислотами (сѣрная, соляная и фосфорная кислоты), а также виннокаменной, щавелевой и другими органическими кислотами; растворимы въ водѣ ¹⁾, а большинство и въ спиртѣ; только немногіе алкалоиды труднѣе растворимы въ чистой водѣ, чѣмъ въ чистой (берберинъ). Многіе алкалоиды, выдѣляющіеся при обработкѣ (до пересыщенія) амміакомъ или какимъ-либо минеральнымъ основаніемъ родныхъ растворовъ ихъ кислыхъ солей, переходятъ при послѣдующемъ взбалтываніи

¹⁾ Большинство солей алкалоидовъ въ водныхъ растворахъ способны къ диффузіи; о томъ, что нѣкоторые алкалоиды могутъ быть изолируемы посредствомъ діализа, было уже упомянуто при описаніи предварительныхъ пробъ.

съ эфиромъ, амиловымъ спиртомъ, бензиномъ, — короче, съ такими жидкостями, которыя не смѣшиваются или трудно смѣшиваются съ водою, — въ эти жидкости (за исключеніемъ курарина). Наоборотъ, подкисленная вода совершенно извлекаетъ нѣкоторые алкалоиды изъ растворовъ въ эфирѣ или подобныхъ жидкостяхъ. Въ послѣднемъ случаѣ кислые водные растворы допускаютъ часто извлеченіе постороннихъ сопровождающихъ веществъ взбалтываніемъ съ бензиномъ, амиловымъ спиртомъ и т. д., не отдавая при этомъ алкалоида.

§ 158. Стазь основанъ на нѣкоторыхъ изъ изложенныхъ фактовъ способъ отдѣленія алкалоидовъ, состоящій въ слѣдующемъ:

I. *Способъ Стаза* ¹⁾. Подлежащіе изслѣдованію объекты (если нужно измельченные) обрабатываются двойнымъ объемомъ крѣпкаго спирта (около 90° по Тр.) и небольшимъ количествомъ виннокислотной или (что не такъ хорошо) щавелевой кислоты (обыкновенно, приблизительно, на 100 сант. берется 0,5 грм. кислоты, но всегда столько, чтобы жидкость имѣла явственно кислую реакцію), затѣмъ продолжительно настаиваются при 70° — 75° Ц., послѣ чего спиртная вытяжка выжимается въ теплѣ и по охлажденіи профильтровывается. Остатокъ извлекается такимъ же образомъ еще одинъ или два раза. Тогда профильтрованный вытяжки выпариваются при температурѣ около 35° Ц. до испаренія большей части алкоголя (выпариваніе производится въ тубулярной ретортѣ, черезъ которую помощію аспиратора проводится струя сухаго воздуха). Послѣ нѣкотораго стоянія на холоду, въ случаѣ если выдѣлятся жиры и т. п. вещества, послѣднія отфильтровываются посредствомъ фильтры, смоченной водою. Отто ²⁾ даетъ весьма хорошій совѣтъ тотчасъ же извлекать этотъ фильтратъ взбалтываніемъ съ эфиромъ и затѣмъ отдѣлять эфиръ, извлекая нѣкоторыя постороннія вещества. Такимъ образомъ достигаютъ того, что многія вещества, которыя иначе переешли бы въ эфирный растворъ алкалоида, удаляются. Но при этомъ

¹⁾ *Annalen d. Chem. u. Pharm.*, т. 84, стр. 379. — Я сообщаю этотъ способъ съ нѣкоторыми видоизмѣненіями, вошедшими въ него съ теченіемъ времени и въ особенности предложенными Отто.

²⁾ *Annalen d. Chem. u. Pharm.*, т. 100, стр. 44. См. также: *Anleitung zur Ausmittelung der Gifte*. См., далѣе, у Шольца въ *Pharm. Zeitschr. f. Russl.*, т. 5, стр. 339.

должно имѣть въ виду, что этимъ же способомъ могутъ извлекаться и нѣкоторые изъ относящихся сюда ядовъ, напр., кохининъ (дигиталинъ). Затѣмъ фильтратъ испаряется, по возможности, въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой, до-суха (хорошо прибавлять при этомъ порошкообразнаго стекла для избѣжанія съжиганія).

Сухой остатокъ помѣщается въ абсолютный спиртъ и послѣ 24-часоваго настаиванія на холоду отфильтровывается. Фильтратъ снова выпаривается при указанной выше температурѣ. Оставшаяся затѣмъ часть растворяется въ возможно маломъ количествѣ воды и обрабатывается кислой углекислой солью натра или кали до тѣхъ поръ, пока не перестанетъ выдѣляться углекислота и жидкость не приобрететъ щелочной реакціи, послѣ чего тотчасъ-же ¹⁾ сильно взбалтывается съ четвернымъ объемомъ чистаго эфира. Часть эфира, просвѣтленнаго отстаиваніемъ, быстро отдѣляется (фильтрованіемъ, но такъ, чтобы въ фильтратъ не попало ни малѣйшей части водной жидкости) и выпаривается въ стеклянной чашечкѣ при обыкновенной температурѣ. Если вообще находится въ данномъ объектѣ какой-либо алкалоидъ, то часть его останется въ стеклянной чашечкѣ. Изъ свойствъ остатка, а именно, будетъ ли онъ твердый или жидкій (и въ первомъ случаѣ аморфный или кристаллическій), будетъ ли онъ безъ запаха или же съ какимъ-либо определеннымъ запахомъ (кохининъ, викотининъ), можно уже а priori сдѣлать нѣкоторое заключеніе о природѣ ожидаемаго яда.

Если послѣ испаренія эфира остается *маслянистая жидкость* съ пронизательнымъ запахомъ одного изъ легко летучихъ *органическихъ основаній*, то поступаютъ слѣдующимъ образомъ: къ содержимому сосуда, изъ котораго взятъ былъ эфирный растворъ, прибавляютъ 1—2 куб. сант. крѣпкаго натроннаго или калийнаго щелока, сильно взбалтываютъ жидкость, даютъ отстояться эфиру, удаляютъ его, затѣмъ 3 или 4 раза прибавляютъ новыя порціи чистаго эфира и поступаютъ такимъ-же образомъ.

¹⁾ Такъ какъ иначе морфій, наприм., становится кристаллическимъ и въ этомъ состояніи не растворяется въ эфирѣ. Такъ какъ и въ эфирнаго раствора аморфнаго морфія большая часть алкалоида выдѣляется вскорѣ въ кристаллической формѣ, то растворъ этотъ должно быстро подвергать дальнейшей обработкѣ.

Слитые вмѣстѣ эфирные растворы продолжительно вбалтываютъ съ нѣсколькими куб. сант. разведенной чистой сѣрной кислоты. Тогда алкалоидъ переходитъ (за исключеніемъ небольшихъ количествъ коніина) въ водную кислоту, которую отдѣляютъ отъ верхняго эфирнаго слоя, въ которомъ остается большая часть постороннихъ примѣсей. Кислый водный растворъ дѣлается щелочнымъ помощію концентрированнаго натроннаго щелока, тотчасъ-же взбалтывается съ чистымъ эфиромъ; эфирный растворъ алкалоида отдѣляется и предоставляется свободному испаренію при низкой температурѣ. Остатокъ отъ выпариванія при осторожномъ веденіи опыта доставляетъ болѣею частію столь чистый алкалоидъ, что съ нимъ можно предпринять дальнѣйшія реакціи. Здѣсь же могутъ находиться *конинъ*, *никотинъ*, *спартейнъ* и *меркуріалинъ* и точно такимъ-же образомъ должны быть изолируемы описанный ниже *анилинъ* и встрѣчающіеся вмѣстѣ съ нимъ въ каменноугольномъ дегтѣ основанія: *пиколлинъ*, *лютидинъ*, *коллидинъ* и т. д. Если при выпариваніи вышеупомянутаго эфирнаго раствора получается *плотный* остатокъ, въ которомъ при обыкновенной температурѣ можетъ заключаться какой-либо плотный алкалоидъ, то также обрабатываютъ натроннымъ или калийнымъ щелокомъ и затѣмъ новымъ количествомъ эфира, *который тотчасъ-же выпаривается*. Получаемый при этомъ остатокъ, имѣющій болѣею частію молочный видъ и щелочную реакцію, смѣшивается съ нѣсколькими каплями алкоголя, при чемъ жидкости также предоставляютъ свободно выпариваться, чтобы, по возможности, получить кристаллическій алкалоидъ. Если послѣднее невозможно по причинѣ присутствія какого-либо посторонняго вещества, то остатокъ еще разъ растворяется въ небольшомъ количествѣ сильно разведенной сѣрной кислоты; водная жидкость сливается съ нерастворимой части жирнаго остатка, прилипающаго къ стѣнкамъ сосуда, выпаривается надъ сѣрной кислотой при пѣйтрализаціи слитой водной жидкости чистымъ углекислымъ кали; затѣмъ большая часть водной жидкости выпаривается въ пустоту, и основаніе извлекается абсолютнымъ алкоголемъ. Послѣдній растворъ оставляетъ при выпариваніи алкалоидъ болѣею частію въ столь чистомъ видѣ, что онъ прямо пригоденъ для дальнѣйшихъ изслѣдованій.

Способъ этотъ дѣйствительно позволяетъ изолировать довольно

значительное количество алкалоидовъ изъ смѣсей съ другими веществами, такъ что ихъ можно распознавать по свойственнымъ имъ характеристическимъ реакціямъ или по крайнеймѣрѣ можно доказать реакціями на цѣлыя группы, что имѣютъ дѣло съ алкалоидами. Если этотъ способъ и имѣетъ нѣкоторые недостатки, то послѣдніе заключаются именно въ томъ, что отношенія относящихся сюда ядовъ къ растворяющимъ средствамъ неодинаковы. Не всѣ вишнокислые или щавелевокислые соли алкалоидовъ растворимы въ винномъ спиртѣ (щавелевокислый бруцинъ), не всѣ алкалоиды одинаково растворимы въ эфирѣ, и даже одинъ и тотъ-же алкалоидъ, смотря потому, будетъ ли онъ аморфенъ или кристаллическъ, оказывается или растворимымъ, или нерастворимымъ въ эфирѣ. Поэтому нѣкоторые химики нашли себя вынужденными, слѣдуя вообще этому способу, замѣнить эфиръ какимъ-нибудь другимъ растворяющимъ средствомъ. Такъ, Пельницъ избралъ для выдѣленія морфина уксусный эфиръ. Вальзеръ предложилъ эту же жидкость и для изслѣдованія на нѣкоторые другіе алкалоиды. Петтенкоферъ, Роджерсъ и Гирдвудъ, Проллиусъ и др. замѣнили эфиръ хлороформомъ. И показалъ уже въ 1864 году, что стрихнинъ легко извлекается бензиномъ, а позже доказалъ и для многихъ другихъ алкалоидовъ возможность извлечения тою-же жидкостью. Но во всякомъ случаѣ должно сознаться, что до настоящаго времени не найдено еще такой жидкости, которая была бы одинаково пригодна для отдѣленія *всѣхъ* важнѣйшихъ растительныхъ основаній ¹⁾.

¹⁾ Роджерсъ и Гирдвудъ (Pharm. Journ. and Trans., т. 16, стр. 497) предлагаютъ для выдѣленія стрихнина изъ смѣсей слѣдующій способъ, который долженъ, по ихъ мнѣнію, давать хорошіе результаты и для нѣкоторыхъ другихъ алкалоидовъ. Объектъ должно извлечь разведенной соляной кислотой (1:10), затѣмъ вытяжку профильтровать и выпарить на водяной банѣ; полученный остатокъ обработать спиртомъ и профильтрованную настойку снова выпарить до-суха. Послѣдній остатокъ должно растворить въ водѣ, профильтровать, пересытить амміакомъ и долго взбалтывать съ 10 куб. сант. хлороформа. Отдѣленный хлороформъ, будучи выпаренъ, даетъ остатокъ, который (для обугливанія органическихъ веществъ) наставляютъ нѣсколько часовъ съ концентрированной сѣрной кислотой, затѣмъ извлекаютъ водою и фильтруютъ. Фильтратъ, снова сдѣланный щелочнымъ помощью амміака, вторично взбалтываютъ съ хлороформомъ (2—3 куб. сант.), послѣдній удаляютъ, и до тѣхъ поръ повторяютъ обугливаніе сѣрной кислотой, пока наконецъ она не будетъ болѣе окрашивать остатка. Авторы утверждаютъ, что опредѣляли такимъ образомъ $\frac{1}{2000}$ часть грама стрихнина. Мнѣ не нравится въ этомъ способѣ,

Точно также и переходъ изъ щелочныхъ водныхъ растворовъ въ эфирные, или наоборотъ, изъ эфирныхъ въ (кислые) водные, при употребленіи неизмѣненнаго способа Стаза, не при всѣхъ алкалоидахъ происходитъ легко и совершенно (морфинъ — коніинъ).

во-первыхъ, выпариваніе жидкости, содержащей соляную кислоту, а во-вторыхъ, употребленіе концентрированной сѣрной кислоты для удаленія постороннихъ веществъ. Положимъ, что стрихнинъ,—что, мнѣ кажется, также еще не доказано,—можетъ выолнѣть противустоять постепенно концентрирующей соляной кислотѣ и концентрированной сѣрной кислотѣ, но во всякомъ случаѣ едва ли выгодно употреблять такой способъ, который долженъ разрушать нѣкоторые другіе алкалоиды, могущіе находиться вмѣстѣ съ стрихниномъ или вмѣсто ожидаемаго стрихнина.

Во всякомъ случаѣ гораздо лучше способъ, предложенный *Пролиусомъ* (см. Chem. Centralbl., 1857, стр. 231). Здѣсь объектъ извлекается спиртомъ и небольшимъ количествомъ виннокислой кислоты. Профильтрованная настойка выпаривается при умѣренномъ нагреваніи до тѣхъ поръ, пока останется водная жидкость. Последняя фильтруется, пересыщается амміакомъ и сильно взбалтывается съ хлороформомъ. Отдѣленный хлороформъ долженъ быть смѣшанъ съ 3 частями алкоголя, и смѣсь должна быть выпарена.

Гузманъ предлагаетъ по примѣру Рабурдена слѣдующій способъ отдѣленія ядовъ, принадлежащихъ къ группѣ алкалоидовъ. Объектъ извлекается подкисленной водой, а получаемая вытяжка чрезъ нѣкоторое время фильтруется. Если фильтрація затрудняется слизистыми органическими веществами, то послѣднія предварительно осаждаются прибавленіемъ значительнаго количества алкоголя. Фильтратъ выпаривается на водяной банѣ до возможно наименьшаго объема, но притомъ такъ, чтобы онъ все-таки оставался достаточно жидкимъ, если бы потребовалось профильтровать его еще разъ. Тогда фильтратъ пересыщается калийнымъ или натровымъ щелокомъ и если при этомъ получается осадокъ, то послѣдній быстро отфильтровывается, остатокъ оставляется на фильтрѣ, а фильтратъ сильно взбалтывается съ хлороформомъ (на 1 фунтъ жидкости около 15—20 граммъ или отъ $\frac{1}{2}$ до $\frac{3}{4}$ унц. хлороформа). Отстоявшійся чрезъ нѣсколько часовъ прозрачный хлороформъ собирается, выпаривается при обыкновенной или нѣсколько возвышенной температурѣ и полученный остатокъ подвергается дальнѣйшимъ изслѣдованіямъ на алкалоиды. Затѣмъ остатокъ, полученный при насыщеніи жидкости щелочью, также освобождается хлороформомъ отъ примѣшанныхъ къ нему алкалоидовъ. Грей и Лимапъ сначала диализируютъ жидкость и подкисляютъ ее уксусной кислотой.

Томасъ (Zeitschr. f. anal. Chem., т. 1, стр. 517) также совѣтуетъ подкислять изслѣдуемый объектъ разведенной уксусной кислотой (для того, чтобы растворились и дубильнокислые соединенія), настаивать его нѣсколько часовъ при умѣренной теплотѣ, затѣмъ фильтровать и выжимать. Полученная такимъ образомъ жидкость фильтруется, обрабатывается калийнымъ щелокомъ до сильно щелочной реакціи и взбалтывается съ хлороформомъ. При этомъ онъ особенно имѣетъ въ виду отдѣленіе стрихнина и морфина, изъ которыхъ первый переходитъ въ хлороформъ; послѣдній отчасти не переходитъ.

Не смотря на то, мы увидимъ при изложеніи этого отдѣла, что принципъ, на которомъ основывается названный способъ, въ настоящее время долженъ быть признанъ лучшимъ изъ всѣхъ извѣстныхъ. Только въ подробностяхъ выполненія его необходимы некоторые видоизмѣненія въ указанномъ уже смыслѣ.

Шрёдерсъ ¹⁾ сократилъ способъ Стаза такимъ образомъ, что прямо обрабатываетъ объектъ углекислымъ натромъ до щелочной реакціи, затѣмъ многократно взбалтываетъ его съ эфиромъ (при чемъ, однако, если объектъ неоднороденъ и нежидокъ, трудно достигнуть надлежащаго раздѣленія эфирнаго и воднаго слоевъ). Изъ слитаго эфира онъ переводитъ алкалоидъ въ воду, подкисленную сѣрною кислотой, а отсюда, по насыщеніи содой, снова въ эфиръ. Если автору и удалось извлечь такимъ образомъ стрихнинъ и бруцинъ изъ содержимаго желудка одного субъекта, проглотившаго $\frac{1}{2}$ унціи pulv. piscis vomit., то это не есть еще доказательство, что употребленный имъ способъ очень точенъ. И очень легко опредѣлить алкалоидъ по моему способу (см. ниже) въ пищевой смѣси, содержащей $\frac{1}{4}$ драхмы сѣмянъ челибухи, а впоследствии опредѣлить и гораздо меньшія количества.

II. *Способъ Эрдмана и Узляра* ²⁾. И этотъ способъ не можетъ имѣть притязанія на одинаково легкое и одинаково совершенное выдѣленіе всѣхъ ядовъ, принадлежащихъ къ группѣ алкалоидовъ. Эрдманъ и Узляръ предлагаютъ, измельчивъ изслѣдуемый объектъ и растеревъ его съ водою до состоянія жидкой кашицы, подкислить послѣднюю соляной кислотой (Пальмъ беретъ фосфорную кислоту ³⁾; я предпочитаю сѣрную), настоять жидкость въ теченіи 1—2 часовъ при температурѣ 60°—80° Ц., затѣмъ профильтровать ее и остатокъ еще разъ извлечь подкисленной водою въ теплотѣ. Слитыя вмѣстѣ водныя вытяжки обрабатываются амміакомъ до сильно щелочной реакціи и выпариваются (съ прибавленіемъ небольшого количества чистаго кварцоваго песка) до суха ⁴⁾. Остатокъ отъ выпариванія Эрдманъ и Узляръ совѣ-

¹⁾ Dingler's Polyt. Journal, т. 143, стр. 318.

²⁾ См. Annal. d. Chem. u. Pharm., т. 120, стр. 121 и 360.

³⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 1, стр. 4.

⁴⁾ Последняго я избегаю, имѣя въ виду летучіе алкалоиды и считая такое выпариваніе въ большинствѣ случаевъ излишнимъ. Жидкость, пересыщенную

туютъ измельчить въ порошокъ и нѣсколько разъ прокипятить съ амиловымъ спиртомъ. Такія спиртныя вытяжки, профильтрованныя горючими, сильно взбалтываются въ цилиндрическомъ сосудѣ съ 10—12 объемами горячей воды, подкисленной соляной кислотой, при чемъ алкалоидъ извлекается этой водой. Кислая водная жидкость нѣсколько разъ взбалтывается съ новыми порціями амиловаго алкоголя для извлеченія, по возможности, всѣхъ веществъ, растворимыхъ въ послѣднемъ (жиръ и т. д.), и, если нужно, концентрируется, нѣйтрализуется амміакомъ и, наконецъ, нѣсколько разъ сильно взбалтывается съ теплымъ амиловымъ алкоголемъ. Послѣ раздѣленія обѣихъ жидкостей верхняя изъ нихъ снимается, водная жидкость еще разъ извлекается теплымъ амиловымъ алкоголемъ, обѣ амиловоалкогольныя вытяжки смѣшиваются и выпариваются. ¹⁾ Остатокъ содержитъ алкалоидъ иногда въ столь чистомъ видѣ, что съ нимъ тотчасъ же можно продолжать необходимыя реакціи. Если же оставшійся алкалоидъ не достаточно чистъ, то его еще разъ растворяютъ въ разведенной соляной кислотѣ, взбалтываютъ съ амиловымъ алкоголемъ, отдѣляютъ послѣдній, насыщаютъ водный растворъ амміакомъ и извлекаютъ очищенный алкалоидъ новой порціей амиловаго алкоголя, который затѣмъ испаряется.

Нельзя утверждать, конечно, что всѣ алкалоиды одинаково легко переходятъ въ амиловый алкоголь, а съ другой стороны послѣдній неодинаково легко отдаетъ ихъ кислой водѣ (см. ниже). Наконецъ, должно указать и на то, что амиловымъ алкоголемъ воспринимаются многія постороннія вещества, и что пары его сильно дѣйствуютъ на дыхательные органы изслѣдователя. Поэтому желательно, по моему мнѣнію, ограничить употребленіе этой жидкости, такъ какъ пока нельзя еще совершенно обойтись безъ нея, возможно наименьшимъ количествомъ. При изслѣдованіи мочи должно помнить, что и мочевины переходить въ амиловый алкоголь.

III. Для открытія стрихнина и бруцина я предложилъ²⁾ отдѣ-

амміакомъ, я нагреваю непродолжительное время (до температуры около 50° Ц.), затѣмъ убѣждаюсь въ сохраненіи щелочной реакціи и прямо взбалтываю съ амиловымъ алкоголемъ (объ остальномъ см. при атропинѣ).

¹⁾ При чемъ могутъ теряться не только коніинъ и вккотинъ, но также, напримѣръ, атропинъ, часть котораго можетъ даже разложиться.

²⁾ Архивъ судебной медицины, годъ 1-й.

лительный способ, который впоследствии ¹⁾ нашелъ пригоднымъ и для нѣкоторыхъ другихъ алкалоидовъ, а также и для нѣкоторыхъ неалкалоидовъ.

Исслѣдуемые объекты, если нужно, измельчаются и обрабатываются водой, подкисленной сѣрной кислотой (такъ, чтобы смѣсь получила явственно кислую реакцію). На каждые 100 куб. сант. пищевой смѣси, разведенной такимъ количествомъ перегнанной воды, чтобы она могла быть затѣмъ профильтрована, берутъ не болѣе 5—10 куб. сант. разведенной сѣрной кислоты (1 : 5). Смѣсь настаиваютъ нѣсколько часовъ при 50° Ц., затѣмъ фильтруютъ, обрабатываютъ остатокъ еще разъ 100 куб. сант. воды при 50° Ц., по прошествіи нѣсколькихъ часовъ процѣживаютъ и эту вытяжку, смѣшиваютъ оба филътрата и выпариваютъ ихъ на водяной банѣ почти до консистенціи жидкаго сиропа, причемъ, однако, должно избѣгать дальнѣйшей концентраціи жидкости или выпариванія до суха. Остатокъ помѣщается въ стеклинку, гдѣ смѣшивается съ 3—4-нымъ объемомъ алкоголя, крѣпостью отъ 90 до 95% по Тр. Вымачиваніе продолжается 24 часа; затѣмъ жидкость отфильтровывается отъ выдѣлившихся постороннихъ веществъ. Филътратъ подвергается перегонкѣ до удаленія всего алкоголя. Водная жидкость разводится ²⁾ водою до объема около 50 куб. сант., смѣшивается съ 20—30 куб. сант. чистаго бензина и сильно взбалтывается съ послѣднимъ; затѣмъ бензинъ удаляется и операція повторяется съ новымъ количествомъ бензина. Послѣ отдѣленія второй порціи бензина ³⁾ водная жидкость смѣшивается съ амміакомъ до явственно-щелочной реакціи и нагревается до 40—50° Ц.; затѣмъ выдѣлившійся алкалоидъ, сильнымъ взбалтываніемъ съ 20—30 куб. сант. бензина, переводится въ послѣдній. Послѣ отдѣленія первой порціи бензина

¹⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 5, стр. 85; Jahrg. 6, стр. 663. Beitr. z. gerichtl. Chemie, стр. 282.

²⁾ Небольшой остатокъ въ пей-алкоголя не только ничему не вредитъ, но даже способствуетъ быстрѣйшему отстаиванію прибавленнаго затѣмъ бензина. Во всякомъ случаѣ никогда не должно выпаривать жидкости до-суха.

³⁾ Обѣ порціи бензина должны быть сохранены. Если находится кантаридинъ, то онъ переходитъ въ бензинъ и при выпариваніи раствора получается въ такомъ состояніи, что прямо пригоденъ для пробы на кожу. Точно также въ бензинъ должны переходить кофеинъ, пинеринъ, кубебинъ, дигиталинъ и другія вещества, если только они будутъ находиться въ объектѣ.

взбалтываніе повторяется со вторымъ, такимъ-же количествомъ, и оба раствора смѣшиваются ¹⁾. Бѣльшую частію послѣдніе безцвѣтны и алкалоидъ содержится въ нихъ уже въ столь чистомъ состояніи, что, промывъ растворъ перегнанной водою и удаливъ послѣднюю, затѣмъ просвѣтливъ его погруженіемъ въ теплую воду и профильтровавъ, остается только произвести выпариваніе, чтобы получить остатокъ, который прямо можетъ быть испытываемъ на алкалоидъ. Впрочемъ, еще лучше, выпаривъ растворъ, снова растворить остатокъ въ подкисленной водѣ, затѣмъ пересытить водный растворъ амміакомъ, снова извлечь взбалтываніемъ съ бензиномъ и выпарить послѣдній, промывъ предварительно въ чистой водѣ и профильтровавъ. Если была удалена вся водная жидкость, то въ большинствѣ случаевъ алкалоидъ можетъ быть полученъ безцвѣтнымъ и столь чистымъ, что съ нимъ можно продѣлать всѣ необходимыя реакціи. Весьма хорошо распредѣлять бензиновый растворъ на различныхъ часовыхъ стеклышкахъ и на нихъ выпаривать его при температурѣ около 40° Ц. ²⁾.

Кромѣ *стрихнина* и *бруцина*, я могу предложить этотъ способъ, по крайпей мѣрѣ условно, и для изслѣдованія на *хининъ*, *хинидинъ*, *эметинъ*, *атропинъ*, *посціаминъ*, *физостигминъ*, *аконитинъ*, *вератринъ*, *дельфининъ*, *наркотинъ*, *кодеинъ*, *папаверинъ*, *тебаинъ*, *никотинъ* и *коніинъ*.

Морфинъ и *солянинъ* переходятъ въ бензинъ только въ видѣ *сладковъ*, но извлекаются изъ щелочныхъ водныхъ растворовъ взбалтываніемъ съ *амиловымъ алкогolemъ*. Кромѣ того, тамъ, гдѣ вмѣсто бензина употребляется амиловый алкоголь, вышеназванные алкалоиды переходятъ въ послѣдній, но при нѣкоторыхъ изъ нихъ очищеніе кислой водной вытяжки не можетъ быть выполнено, такъ какъ нѣкоторые алкалоиды (*вератринъ*, *наркотинъ*) переходятъ отчасти въ амиловый алкоголь, даже и изъ кислыхъ вод-

¹⁾ Отдѣленная снятіемъ водная жидкость также сохраняется для дальнѣйшаго изслѣдованія.

²⁾ Если выпаривать при болѣе низкой температурѣ, такъ чтобы процессъ шелъ весьма медленно, то нѣкоторая часть бензина окисляется въ нелетучее или трудно летучее вещество, которое иногда можетъ дѣлать незамѣтными реакціи малѣйшихъ количествъ алкалоида. Для избѣжанія послѣдняго неудобства должно брать бензинъ, только-что перегнанный и свободный отъ примѣсей, кипящихъ при болѣе высокихъ температурахъ.

ныхъ растворовъ. Понятно, что для этихъ алкалоидовъ и неизмѣненный способъ Эрмана-Уэляра пригоденъ только тогда, когда нѣтъ никакой надобности получать весь алкалоидъ, заключенный въ объектъ. Впрочемъ, амиловый спиртъ и хлороформъ суть такія жидкости, которыя воспринимаютъ наибольшее количество окрашивающихъ примѣсей (въ амиловый спиртъ переходятъ также кислоты: молочная, щавелевая, виннокаменная и лимонная) и которыя поэтому могутъ быть употребляемы для очищенія кислыхъ водныхъ растворовъ алкалоидовъ во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ предполагаются только такіе алкалоиды, которые, какъ, напр., морфинъ, стрихнинъ и т. д., не извлекаются ими изъ кислыхъ водныхъ растворовъ.

Кофеинъ, колыцицинъ, пиперинъ и дельфининъ извлекаются бензиномъ, частію вполне, частію не вполне, и изъ *кислыхъ* водныхъ растворовъ; слѣдовательно, они должны находиться въ бензиновыхъ вытяжкахъ, полученныхъ при очищеніи кислыхъ водныхъ растворовъ. Въ эти вытяжки переходятъ также небольшія количества *физостимина* и *вератрина*. Впрочемъ, всѣ эти алкалоиды переходятъ въ бензинъ и изъ щелочныхъ растворовъ.

Теоброминъ переходитъ изъ *кислаго* воднаго раствора, хотя не въ бензинъ, но въ *амиловый спиртъ*. Точно также *колыцицинъ, пиперинъ, вератринъ, дельфининъ, кофеинъ, наркотинъ* и слѣды *бруцина* переходятъ изъ кислаго воднаго раствора въ теплый амиловый спиртъ. *Берберинъ* легко примѣнивается ко всевозможнымъ вытяжкамъ (въ бензинъ и амиловый спиртъ онъ переходитъ, какъ изъ кислыхъ, такъ и изъ щелочныхъ растворовъ), но отчасти остается и въ водной жидкости.

Нарцeinъ не переходитъ въ бензинъ изъ кислаго или щелочнаго раствора, но отчасти (съ трудомъ вполне) переходитъ изъ щелочнаго раствора въ амиловый спиртъ и хлороформъ.

Куруринъ остается при обработкѣ, какъ кислыхъ, такъ и щелочныхъ растворовъ, бензиномъ, амиловымъ спиртомъ или хлороформомъ почти всецѣло *въ водномъ растворѣ*.

Приведенныя различія въ свойствахъ алкалоидовъ, по моему мнѣнію, далеко не могутъ служить къ порицанію моего способа; напротивъ, я склоненъ видѣть въ нихъ довольно существенныя выгоды въ томъ именно смыслѣ, что, благодаря этимъ различіямъ, въ случаѣ нахожденія нѣсколькихъ алкалоидовъ вмѣстѣ, ихъ

можно раздѣлять другъ отъ друга. Различія эти могутъ служить основаніемъ для установленія общаго хода изслѣдованія, облегчающаго открытіе отдѣльныхъ алкалоидовъ тамъ, гдѣ они находятся порознь, и дѣлающаго возможнымъ раздѣленіе ихъ тамъ, гдѣ они находятся по нѣскольку вмѣстѣ.

Именно послѣднее обстоятельство заставило меня слегка расширить этотъ способъ и прежде всего въ томъ отношеніи, что, кромѣ бензина и амиловаго спирта, я пробовалъ употреблять и другія растворяющія средства, какъ, на примѣръ, петрольный эфиръ и хлороформъ; кромѣ того, я старался еще найти и дальнѣйшія вспомогательныя средства для раздѣленія на меншіе отдѣлы тѣхъ группъ алкалоидовъ, члены которыхъ могутъ отдѣляться этимъ способомъ.

Если замѣнить въ вышеописанномъ способѣ бензинъ *теплымъ петрольнымъ эфиромъ*, то послѣдній не извлекаетъ изъ *кислаго* (съ сѣрной кислотой) *воднаго раствора* ни одного изъ названныхъ алкалоидовъ (даже и кофеина), кромѣ *пиперина*.

Изъ *щелочнаго воднаго раствора* въ петрольный эфиръ при 50—60° Ц. переходятъ: *стрихнинъ*, *бруцинъ*, *хининъ*, *эметинъ*, *вератринъ*, *папаверинъ*, *конинъ*, *никотинъ*, *лобелинъ* и другіе летучіе амиды и алкалоиды, а также незначительные слѣды цинхонина, берберина, аконитина, наркотина и дельфинина. Изъ алкалоидовъ, которые могутъ извлекаться бензиномъ изъ *щелочныхъ* (но не изъ *кислыхъ*) растворовъ, не могутъ поэтому хорошо извлекаться петрольнымъ эфиромъ: *хинидинъ*, *цинхонинъ*, *атропинъ*, *гіосціаминъ*, *аконитинъ*, *наркотинъ*, *кодеинъ* и *тебаинъ*. Даже и нѣкоторые изъ вышеназванныхъ алкалоидовъ трудно извлекаются вполне петрольнымъ эфиромъ.

Хлороформъ постепенно извлекаетъ изъ *кислыхъ* (съ сѣрпой кислотой) *водныхъ растворовъ*: *кофеинъ*, *теоброминъ*, *колыцинъ*, *дельфининъ* (послѣдній не вполне или же только съ трудомъ), *тебаинъ*, *пиперинъ*, *папаверинъ*, *наркотинъ*, и при томъ всѣ въ видѣ свободныхъ алкалоидовъ, а не въ видѣ сѣрнокислыхъ солей. Изъ *кислаго раствора* въ хлороформъ переходятъ также слѣды *кодеина*, *нарцеина*, *вератрина*, *физостигмина*, *аконитина*, *цинхонина* (отчасти, можетъ быть, только примѣси его) и *берберина*. Изъ *щелочнаго раствора* *хлороформъ* извлекаетъ, кромѣ переходящихъ въ него изъ *кислаго раствора*, еще: *стрихнинъ*,

бруцинъ, хининъ, цинхонинъ, эметинъ, атропинъ, нисціаминъ, физостигминъ, аконитинъ, вератринъ, морфинъ (весьма медленно и несовершенно), *кодеинъ, тебаинъ* (медленно), *коніинъ, никотинъ* и небольшія количества *берберина и нарцеина* ¹⁾.

Точно также нѣкоторые *бѣзъазотистыя* органическія соединенія, которыя будутъ интересовать насъ, какъ яды или какъ составныя части нѣкоторыхъ лѣкарствъ или лакомствъ, извлекаются взбалтываніемъ съ различными жидкостями: такъ, напримеръ, *петрольнымъ эфиромъ* изъ кислаго раствора извлекается *лапсицинъ*. *Бензиномъ* изъ кислыхъ же растворовъ извлекаются: *кубебинъ, дииталинъ, кантаридинъ, колоцинтинъ, элатеринъ, каріофиллинъ, абсинтинъ, меніантинъ, алоэтинъ, квассинъ, каскарилинъ, эриколинъ, гратіюлинъ, популинъ, сантонинъ* и др. Хлороформъ извлекаетъ изъ этихъ растворовъ, кромѣ названныхъ, также *пикротоксинъ, сирининъ, дииталинъ, гелебординъ, конваломаринъ, сапонинъ (италинъ), сенегинъ, смилляцинъ*. Наконецъ, *салицинъ* можетъ быть извлекаемъ изъ кислаго или щелочнаго раствора амиловымъ спиртомъ.

Вообще эти неалкалоидныя вещества извлекаются изъ кислыхъ растворовъ легче или, по крайней мѣрѣ, столь же легко, какъ и алкалоиды, что можетъ имѣть значеніе для ихъ отличія и отдѣленія отъ послѣднихъ.

Прежде, чѣмъ я перейду къ примѣненію изложенныхъ фактовъ, къ опредѣленію общаго хода открытія ядовъ, необходимо указать на нѣкоторыя реакціи, которыми можетъ быть доказана алкалоидная природа даннаго вещества и помощью которыхъ можно узнавать нѣкоторые изъ относящихся сюда ядовъ. При этомъ мы будемъ имѣть случай указать на нѣкоторые другіе отдѣлительные способы и на нѣкоторыя реакціи неалкалоидныхъ веществъ этого отдѣла.

§ 159. Уже выше было сказано, что большинство относящихся сюда веществъ содержатъ азотъ, какъ существенную составную

¹⁾ Тоже самое подтверждено въ 1872 году *Шовакомъ* (Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien, стр. 126). Ему почему-то совершенно неизвѣстно сообщенное мною по этому предмету уже 8 лѣтъ назадъ; и, вѣроятно, дѣло случая, что онъ перечисляетъ алкалоиды почти совершенно въ томъ-же порядкѣ, какъ они приведены выше, и въ томъ-же порядкѣ, какъ я, излагаетъ ихъ въ спеціальной части!

часть. Связанный азотъ можетъ быть опредѣленъ такимъ образомъ, что небольшую часть (сухого) вещества нагреваютъ съ натріемъ, оставшуюся массу осторожно извлекаютъ водою, полученную вытяжку обрабатываютъ нѣсколькими каплями раствора окиси и закиси желѣза (пожелтѣвшаго раствора желѣзнаго купороса и т. д.) и подкисляютъ соляной кислотой. Азотъ переходитъ при прокаливаніи съ натріемъ въ ціанистый натрій, а изъ послѣдняго получается при указанныхъ условіяхъ осадокъ берлинской лазури. Однако, для большинства случаевъ такой путь дѣйствія не можетъ быть одобренъ, такъ какъ съ одной стороны при этомъ потребляется часть часто драгоцѣннаго матеріала, а съ другой стороны и всѣ другія органическія соединенія, содержащія азотъ, даютъ ту же самую реакцію.

Для этой цѣли непригодно и доказательство того, что данное вещество обладаетъ характеромъ основанія, такъ какъ съ одной стороны и недовитые и даже безъазотистыя органическія соединенія (окись этилена) имѣютъ тотъ же характеръ, а съ другой стороны въ нѣкоторыхъ изъ относящихся сюда соединеній, какъ уже сказано, основной характеръ выраженъ мало или совсѣмъ невыраженъ (кольхидинъ).

Столь же мало значенія имѣетъ и то обстоятельство, что соли-нокислыя соединенія большинства алкалоидовъ растворимы въ абсолютномъ алкоголѣ (отличіе отъ хлористаго аммонія).

Вообще должно сознаться, что универсальнаго реактива на всѣ алкалоиды еще не найдено. Тѣмъ не менѣе извѣстно нѣсколько реактивовъ, дѣйствующихъ на болѣе или менѣе значительный рядъ алкалоидовъ такимъ образомъ, что при этомъ алкалоидная природа даннаго вещества можетъ быть доказана. Я приведу важнѣйшіе изъ этихъ реактивовъ и опишу нѣкоторые ихъ реакціи.

1) Молибденово-фосфорная кислота. Дё-Вриль былъ первый, обратившій вниманіе на этотъ реактивъ. Въ послѣдствіи же Зоншенштейнъ ¹⁾ доказалъ опытами его пригодность. Реактивъ употребляется лучше всего въ формѣ кислаго раствора натропной соли ²⁾. Реакція основана на тѣхъ-же причинъ

¹⁾ Ueber ein neues Reagens auf Alkaloide, Berlin, 1837. См. также въ *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, т. 104, стр. 43.

²⁾ Молибденовокислый аммоніакъ въ кисломъ раствѣ прибавляется къ раствору фосфорнокислаго натра, подкисленному азотной кислотой; появляющійся, приблизительно черезъ 24 часа, желтый осадокъ отфильтровывается, промывается и выжимается въ раствѣ соды; послѣдній выпаривается и нагревается до тѣхъ поръ, пока выделяется аммоніакъ;

пахъ, какъ и реакція молибдено-фосфорной кислоты на амміачныя соли. Испытаніе на алкалоиды производится такимъ образомъ, что растворъ испытуемаго вещества въ разведенныхъ кислотахъ, соляной, азотной или сѣрной, обрабатывается нѣсколькими каплями раствора реактива. Замѣншейвъ наблюдалъ осажденіе морфина, наркотина, хинина, цинхонина, кодеина, стрихнина, бруцина, вератрина, эрвина, аконитина, эметина, кофеина, теобромина, солианина, колычицина, дельфинина, берберина, атропина (датурина), коніина, никотина, пиперина. Осадки, происходящіе чрезъ нѣкоторое время, аморфны, болѣею частью окрашены въ желтоватый цвѣтъ; осадки наркотина, кодеина и пиперина имѣютъ болѣе бурый оттѣвокъ, осадокъ бруцина—охренно-желтый, солианина—лимонно-желтый, хинина, цинхонина и стрихнина—бѣловато-желтый, дельфинина—сѣровато-желтый, берберина—грязновато-желтый. Осадки нѣкоторыхъ алкалоидовъ съ теченіемъ времени (если остаются въ той жидкости, изъ которой были осаждены) становятся сѣроватыми или синеватыми, что зависитъ отъ восстановленія молибденовой кислоты, происходящей на счетъ алкалоида. Осадки нѣкоторыхъ алкалоидовъ окрашиваются съ амміакомъ въ синий цвѣтъ (берберинъ, беберинъ, коніинъ, аконитинъ) или въ зеленый (брудинъ, кодинъ), при чемъ они растворяются. Растворъ при нагреваніи частью обезцвѣчивается (аконитинъ и т. д.), частью становится бурнымъ (брудинъ) или оранжево-краснымъ (кодинъ). Осадокъ хинидина окрашивается съ калийнымъ щелокомъ въ цвѣтъ берлинской лазури ¹⁾. Алкоголь, эфиръ, разведенныя минеральныя кислоты (кромя фосфорной кислоты) не растворяютъ осадковъ на холоду; концентрированная соляная кислота, горячая азотная кислота и кислоты уксусная, щавелевая и виннокаменная растворяютъ ихъ. Они растворяются также ѣдкими щелочами и углекислыми, борнокислыми и фосфорнокислыми солями щелочей. Ёдкая известь, ѣдкій баритъ, окиси свинца и серебра разлагаютъ ихъ, при чемъ алкалоидъ выделяется. Въ растворахъ стрихнина появляется осадокъ даже при содержаніи 0,000071 грамма въ одномъ куб. сант. жидкости. И многія другія производныя амміака, напр., анилинъ, хлоридъ, синанинъ, этиламинъ, метиламинъ и амиламинъ даютъ такіе-же осадки. Изъ неалкалоидныхъ ядовъ осаждаются особенно: *дигиталинъ* и *геллеборинъ*. Осадокъ первого, будучи нагрѣтъ въ той-же жидкости, растворяется съ яркозеленымъ окрашиваніемъ; растворъ этотъ отъ прибавленія амміака становится темносинимъ. Траппъ видѣлъ наступленіе этой реакціи даже при 0,0006 грамма. Мочевина, мочева кислота, глутуровая кислота, аспарагинъ не осаждаются. Если и можно предложить осаждать алкалоиды молибдено-фосфорной кислотой изъ водныхъ жидкостей, въ которыхъ они смѣшаны съ другими органическими и неорганическими веществами, затѣмъ выделять ихъ изъ осадка посредствомъ ѣдкаго барита и растворять въ алкоголь ²⁾, то во всякомъ случаѣ я долженъ предупредить, что способъ этотъ нельзя признать вообще пригоднымъ. Этому препятствуетъ именно то обстоятельство, что осадки нѣкоторыхъ растительныхъ основаній недостаточно постоянны для того, чтобы не испытывать чрезъ болѣе или менѣе продолжительный срокъ вторичныхъ разложеній, которыми будутъ измѣняться не только молибденовая кислота, но и алкалоиды.

2) **Метавольфрамовая кислота** въ свободномъ состояніи или въ формѣ

охлажденный осадокъ растворяется въ водѣ и обрабатывается такимъ количествомъ азотной кислоты, что первоначально образовавшійся осадокъ снова исчезаетъ.

¹⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 1, стр. 49.

²⁾ Майеръ, Oester. Zeitschr. f. Pharm., т. 2, стр. 232.

патронной соли, или, наконец, в виде вольфрамово-фосфорнокислого натра ¹⁾ была впервые предложена Шейблером ²⁾; она дает такие же осадки, как и предыдущее соединение. Вообще осадки менее постоянны, чем от молибдено-фосфорной кислоты, некоторые из них даже более растворимы, так что для некоторых только алкалоидов реактив этот имеет преимущество. Относительно точности реакция Шейблера сообщает, что даже 0,000003 грм. стрихнина открывается по наступающей опалесценции, а 0,0000013 грм. получается в виде ключевь, которые могут быть отфильтрованы.

3) **Фосфорно-сурьмянистая кислота** предложена Шульце ³⁾. Алкалоид употребляется в виде водного раствора, приготовленного с небольшим количеством сѣрной кислоты. Осадки аморфны, большей частью имеют бѣлый цвѣтъ. Осадок бруцина становится при нагревании красным, а при дальнейшем нагревании растворяется, окрашивая жидкость цвѣтом красного вина. Если нагревание будет продолжаться, то красный цвѣтъ постепенно снова исчезает и пропсходит бѣловатый осадок. Даже при разведении 1:10000 реакция замѣтна. Осадок наблюдается при слѣдующих алкалоидах и при указанных разведениях:

Стрихнинъ въ 5000 чч. воды дает бѣловатые хлопья, въ 25000 — небольшое помутнѣние.

Хининъ въ 1000 чч. воды — бѣловатые хлопья, въ 5000 — опалесцирующую жидкость.

Цинхонинъ 1:1000 — синевато-бѣлые хлопья, 1:5000 — опалесценцію.

Кофеинъ въ 1000 чч. воды — никакой реакція.

Теоброминъ при 1:1000 — незначительное помутнѣние.

Пиперинъ при довольно значительномъ разведении — желтое помутнѣние.

Атропинъ въ 1000 чч. воды дает бѣлый осадок, при нагревании сначала растворяющійся, но затѣм снова выдѣляющійся въ значительномъ количествѣ. И при разведении 1:5000 реакція еще явственно замѣтна.

Аконитинъ въ 1000 чч. воды дает бѣлый осадок; въ 25000 — слабую опалесценцію.

Вератринъ при 1:1000 — грязновѣдые ключья, а при 1:5000 — опалесценцію.

Морфинъ при 1:1000 — никакой реакція.

Наркотинъ при 1:1000 — желтовато-бѣлые хлопья, при 1:25000 — незначительное помутнѣние.

Кодейнъ при 1:1000 — грязноватобѣлое помутнѣние.

Никотинъ при 1:250 — слабое помутнѣние.

Кониинъ при 1:250 — слабая опалесценція.

Дигиталинъ въ 1000 чч. воды дает незначительное помутнѣние, сначала исчезающее при кипяченіи, затѣм появляющееся снова и притомъ болѣе обильно.

Вообще чувствительность этого реактива меньше чувствительности молибдено-фосфорной кислоты. Только относительно атропина фосфорно-сурьмянистая кислота превосходитъ послѣднюю.

¹⁾ Можно растворъ обыкновеннаго вольфрамовокислаго натра обработать небольшимъ количествомъ водной фосфорной кислоты.

²⁾ Arch. f. Pharm., т. 59, стр. 482 и Edm. Journ. f. pr. Chem., т. 80, стр. 244.

³⁾ Annal. d. Chem., т. 409, стр. 177. Реактивъ готовится взвѣснѣемъ по каплямъ въ концентрированный водный растворъ фосфорнокислаго натра пятихлористый сурьмы, такъ чтобы на 3 объема солянаго раствора приходился 1 объемъ послѣдней.

4) Двойная соль іодистаго калия и іодистой ртути была предложена, какъ реактивъ на алкалоиды, Платта и Дельфесомъ, а также Косса и Карпензъ¹⁾. Большая часть алкалоидовъ, взятыхъ въ водномъ растворѣ ихъ стѣрическихъ или соляннокислыхъ солей, даютъ съ этимъ реактивомъ бѣлые или желтоватые осадки, которые частью аморфны, частью кристалличны. Часть осадковъ, выделяющихся въ началѣ аморфными, становятся съ теченіемъ времени (послѣ 24—48 часовъ) тоже кристалличными. Изъ большого числа изслѣдованныхъ мною алкалоидовъ я не замѣтилъ послѣдовательной кристаллизаціи осадка въ разведенныхъ растворахъ наркотина, тебавина, нарцевина, эметина, аконитина, дельфинина и беберрина. Невоявленіе осадковъ я замѣтилъ въ разведенныхъ растворахъ кофеина, теобромина, солянина, дигиталина и кохичина. Особенно характеристичны, по моимъ наблюденіямъ, реакціи этого вещества на коніинъ и никотинъ. Въ растворахъ этихъ алкалоидовъ Майеровскій реактивъ производитъ сначала бѣлый аморфный осадокъ, который вскорѣ сморщивается въ видѣ смолистаго вещества и плотно пристаеетъ къ стѣнкамъ сосуда. По прошествіи 24—36 часовъ происходитъ отложеніе столь прекрасно развитыхъ и столь явственно замѣтныхъ простымъ глазомъ (часто до полудюйма въ длину) кристалловъ, что я не видалъ подобныхъ ни при какомъ другомъ алкалоидѣ. Предѣлы чувствительности для отдѣльныхъ алкалоидовъ найдены были Майеромъ. Для морфина предѣлъ этотъ находится при разведеніи 1:2500.

Для стрихнина при разведеніи 1:150000.

» бруцина, хинидина и наркотина при разведеніи 1:50000.

» хинина при разведеніи 1:125000.

» цинхонина при разведеніи 1:75000.

» атропина » » 1:7000.

» никотина » » 1:25000.

» коніина » » 1:800.

Какъ средство для выдѣленія алкалоидовъ изъ смѣсей съ другими веществами, названный реактивъ, хотя и былъ предложенъ, но непригоденъ. Хотя Майеръ и утверждаетъ, что экстрактивные вещества не препятствуютъ осажденію, но онъ добавляетъ также, что свободный амміакъ, алкоголь и уксусная кислота препятствуютъ ему. И притомъ число такихъ веществъ, препятствующихъ осажденію, легко можетъ быть значительно увеличено. Наконецъ, я долженъ еще замѣтить, что при многихъ алкалоидахъ осадки отличаются малымъ постоянствомъ. Довольно значительная часть ихъ уже черезъ короткое время окрашивается въ желтый или бурый цвѣтъ отъ выдѣливаемого іода и при этомъ испаряетъ также свободный іодъ. Въ такихъ случаяхъ всегда должно опасаться, что разложеніе можетъ распространиться и на алкалоидъ, такъ что полученное затѣмъ вещество не будетъ представлять неизмѣненнаго яда.

Майеръ употреблялъ для этого растворъ, составъ котораго мною указанъ и для количественнаго опредѣленія алкалоидовъ. По его вычисленіямъ, каждый куб. сант. раствора соответствуетъ

$\frac{1}{20000}$ эквивалента стрихнина = 0,0167 грм.

$\frac{1}{20000}$ » бруцина = 0,0233 »

¹⁾ Лучше всего брать предложенный Майеромъ титрованный растворъ и устанавливать его такъ, чтобы взято было 13,546 грамма сулемы и 49,8 грамма іодистаго калия, растворенныхъ въ 1 литрѣ воды (Pharm. Zeitschr. f. Russl., т. 2, стр. 502).

$\frac{1}{60000}$	эквивалента	хилина	$=0,0108$ грм.
$\frac{1}{80000}$	»	цинхонина	$=0,0102$ »
$\frac{1}{60000}$	»	хинидина	$=0,0120$ »
$\frac{1}{20000}$	»	атропина	$=0,0145$ »
$\frac{1}{10000}$	»	аконитина	$=0,0268$ »
$\frac{1}{20000}$	»	вератрина	$=0,0269$ »
$\frac{1}{30000}$	»	морфина	$=0,0200$ »
$\frac{1}{20000}$	»	наркотина	$=0,0213$ »
$\frac{1}{40000}$	»	никотина	$=0,00405$ »
$\frac{1}{20000}$	»	копина	$=0,00416$ »

Числа эти я могъ подтвердить для стрихнина и брүцина, а для нѣкоторыхъ другихъ алкалоидовъ нашелъ числа, отклоняющіяся отъ приведенныхъ (см. ниже). Я бы совѣтовалъ производить опредѣленія въ несильномъ крѣпкомъ растворѣ сѣрвоислой соли, такъ чтобы содержаніе алкалоида равнялось, приблизительно, 1:200. Реактивъ прибавляютъ по каплямъ изъ бюретки. Конецъ реакціи можно узнать въ нѣкоторыхъ случаяхъ (кроме атропина и морфина), изслѣдуя пробныя капли. Помѣщаютъ на стеклянную пластинку, снабженную на нижней сторонѣ какой-либо черной смазкой (асфальтъ съ небольшимъ количествомъ каучука, растворенный въ бензинѣ), каплю разведеннаго раствора алкалоида и прибавляютъ похощію стеклянной палочки прозрачную каплю изслѣдуемой жидкости. Если не появится никакой мутности, то еще прибавляютъ ртутнаго раствора до тѣхъ поръ, пока въ новой пробной каплѣ появится муть. Для того, чтобы помѣнать прилипавію осадка къ стеклянной палочкѣ или, другими словами, для того, чтобы изслѣдуемая жидкость помѣщалась совершенно прозрачною на стеклянную пластинку, должно стеклянную палочку передъ погруженіемъ хорошо вытереть.

Впрочемъ, я долженъ замѣтить, что Дельчъ, который приготавливалъ свою жидкость прямымъ раствореніемъ красной іодистой ртути въ растворѣ іодистаго калия, получалъ нѣсколько иные результаты, чѣмъ вышеописанные. Такъ онъ видѣлъ, что въ кислыхъ растворахъ кофеина образуется аморфный осадокъ, который вскорѣ кристаллизуется, тогда какъ въ осадкахъ другихъ алкалоидовъ не наблюдалось такого перехода въ кристаллическое состояніе¹⁾.

Дё-Ври и Вальсеръ²⁾ получали съ растворомъ желтой іодистой ртути (соли закиси) въ іодистомъ калии при большинствѣ алкалоидовъ желтовато-бѣлые осадки, которые переходили въ алкоголь или эфиръ, тогда какъ самые алкалоиды были нерастворимы въ этихъ жидкостяхъ. Кофеинъ и теоброминъ, по Вальсеру, не осаждаются.

5) Двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута оказалась, по моимъ изслѣдованіямъ, весьма чувствительнымъ реактивомъ на алкалоиды³⁾. Употребляютъ алкалоидъ въ водномъ растворѣ, который долженъ содержать свободную сѣрную кислоту (на 10 куб. сант. жидкости прибавляютъ 4 капли концентрированной сѣрной кислоты). Присутствіе небольшого количества алкоголя не вредитъ, болѣе значительныя количества его должны быть избѣ-

¹⁾ N. Jahrb. f. Pharm., т. 2, стр. 31.

²⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., т. 2, стр. 79.

³⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 5, стр. 82. Реактивъ я приготавливалъ такъ, что растворялъ іодистый висмутъ въ тепломъ концентрированномъ растворѣ іодистаго калия въ водѣ, затѣмъ разводилъ жидкость такимъ количествомъ концентрированнаго раствора іодистаго калия, какое оказывалось необходимымъ.

гаемы. Точно также должны быть исключены эфир и въ особенности все-
лѣ слѣды амилловаго спирта. Большинство алкалоидовъ, а именно: бруцинъ,
стрихнинъ, морфинъ, кураринъ, атропинъ, аконитинъ, флзостигминъ, хининъ,
цинхонинъ, конинъ, никотинъ, ларкотинъ, кодеинъ, папаверинъ, тебавинъ,
дельфининъ, хеллдонинъ, коффеинъ, берберинъ, беберинъ даютъ оранжево-
красные аморфные осадки. Хотя нарцисинъ, теоброминъ, вератринъ, дигита-
линъ, солянинъ даютъ въ очень разведенномъ растворѣ только слабое по-
мутнѣнiе, но въ болѣе концентрированномъ растворѣ происходитъ также
осадокъ, и при теоброминѣ послѣднiй является кристаллическимъ. Осадки
первыхъ изъ названныхъ алкалоидовъ при нагреванiи въ началѣ болѣею
частью нѣсколько съжимаются, но часть ихъ растворяется при продолжаю-
щемся нагреванiи, а при охлажденiи болѣею частью снова выдѣляется.
Аммиакъ, гидраты щелочей и углекислыя соли щелочей разлагаютъ осадки
съ выдѣленiемъ бѣлаго гидрата окиси висмута или основной углекислой соли.
Для отдѣленiя алкалоидовъ реактивъ этотъ рѣдко употребляется, такъ какъ
осадки еще менѣе постоянны, чѣмъ при предыдущемъ реактивѣ. Точность
реакцiи для большинства алкалоидовъ, по видимому, по меньшей мѣрѣ равна
точности предыдущаго реактива; часто она превосходитъ точность молибде-
нофосфорной кислоты. Въ растворѣ 10 куб. сантим. воды в 4 капель концен-
трированной сѣрной кислоты $\frac{1}{50000}$ грамма стрихнина даетъ уже слабое по-
мутнѣнiе, $\frac{1}{25000}$ грм. — явственное помутнѣнiе. $\frac{1}{25000}$ грм. бруцина даетъ сла-
бое помутнѣнiе, $\frac{1}{10000}$ грм. — клочковатый осадокъ. $\frac{1}{16000}$ грм. атропина даетъ
слабое помутнѣнiе, а $\frac{1}{10000}$ — клочковатый осадокъ. $\frac{1}{6000}$ грм. морфина даетъ
слабое помутнѣнiе, $\frac{1}{2500}$ грм. — незначительный осадокъ. $\frac{1}{50000}$ грм. хинина
даетъ уже сильное помутнѣнiе. Мочепина, гиппуровая кислота, мочева кве-
лота, креатинъ, креатининъ, аспарагинъ не осаждаются.

б) Двойная соль iодистаго кадiя и iодистаго кадмiя предложена
въ недавнее время Марме ¹⁾. Онъ нашелъ, что стрихнинъ, бруцинъ, кура-
ринъ, хининъ, хинидинъ, цинхонинъ, эметинъ, берберинъ, атропинъ, flocclia-
минъ, аконитинъ, вератринъ, морфинъ, ларкотинъ, кодеинъ, тебавинъ, нар-
цисинъ, никотинъ, конинъ, дельфининъ, беберинъ, цитизинъ и пиперинъ осаж-
даются этимъ реактивомъ; стрихнинъ и хининъ выдѣляются вполнѣ и въ видѣ
клочковатыхъ осадковъ даже при разведенiи 1:10000. Глюкозиды, какъ, ваур.,
амигдалинъ, салицинъ, флоридинъ, эскулинъ, салонинъ, цикламинъ, оновинъ,
диспалминъ, глицеризинъ, колоцинтинъ, геллеборинъ, геллеборинъ, затѣмъ
аспарагинъ, аллантонинъ, аллоксанъ, цистинъ, гуанинъ, мочевины, креатинъ,
креатининъ, лйцинъ, тауринъ, ксантинъ, коффеинъ и аммиачныя соли не
осаждаются. Осадки растворимы въ алкоголь и въ избытокъ осаждающаго
средства. Они болѣею частью постепенно разлагаются, подобно тому, какъ
осадки, полученные помощью двухъ предыдущихъ реактивовъ. Я могу
вполнѣ подтвердить наблюденiя Марме. Въ растворахъ около 1:10000 я могъ
еще получить осадки для большинства названныхъ алкалоидовъ (при вера-
тринѣ, атропинѣ и нарцисинѣ только въ болѣе концентрированныхъ раство-
рахъ); кромѣ веществъ, исследованныхъ Марме, я получалъ также осадки
съ кокаиномъ, сангвинариномъ и папавериномъ. Разведенные растворы теобро-
мина, солянина, коххидина не давали ни какихъ осадковъ. Большинство

¹⁾ Zeitschr. f. rat. Med., 1867. Реактивъ этотъ готовится изъ iодистаго кадмiя
такимъ-же образомъ, какъ и предыдущiй.

указанных осадковъ въ началѣ безцвѣтны и только затѣмъ постепенно желтѣютъ. Осадокъ берберина, какъ уже можно было ожидать, сразу является желтымъ. Осадокъ сангвинарина—краснымъ. Большинство осадковъ я напелтъ въ началѣ аморфными, но затѣмъ вскорѣ кристаллизующимися. Такого перехода я не могъ наблюдать въ осадкахъ берберина, наркотина, дельфинина, аконитина, тебанина, кокаина, сангвинарина, пиперина и кониина. Очень красиво кристаллизуется осадокъ никотина (подобно тому, какъ въ пунктѣ 4-мъ), осадокъ морфина (шелковистыя иглы), кодеина (квадратныя таблѣтки), цинхонидина (длинные волосообразные кристаллы) и папаверина ¹⁾.

Нѣкоторые алкалоиды, по моимъ наблюденіямъ, даютъ осадки и съ двойной солью *йодистаго калия и йодистаго цинка*. Въ растворахъ, концентрація которыхъ колебалась между 1:3000 и 1:6000, я получалъ осадки съ названнымъ реактивомъ при *стрихнинѣ, бруцнинѣ, хининѣ, хинидинѣ, кодеинѣ и папаверинѣ*; осадки эти или тотчасъ-же кристаллизовались, или же вскорѣ дѣлались кристаллическими. Они болѣею частью въ началѣ бѣлы, а затѣмъ болѣе или менѣе быстро окрашиваются въ желтый цвѣтъ. *Хинидинъ* даетъ сразу желтоватый кристаллическій осадокъ, обладающій дикронеомъ. Осадокъ, остающійся аморфнымъ, я получалъ при *берберинѣ*. Очень незначительные осадки, которые, по видимому, основываются только на разложеніи реактива, я находилъ при *цинхонинѣ, цинхонидинѣ, наркотинѣ, вератринѣ, атропинѣ и тебавинѣ*; не образовалось осадковъ при *морфинѣ, никотинѣ, кепинѣ и кофеинѣ*. *Нарцисинъ* выделяется постепенно въ видѣ длинныхъ волосообразныхъ кристалловъ, которые по прошествіи 24 часовъ являются окрашенными въ прекрасный синий цвѣтъ. Дѣйствіе этого реактива весьма характеристично и для кодеина, при которомъ отдѣленіе длинныхъ волосообразныхъ кристалловъ столь обильно, что сосудъ можно опрокинуть и жидкость не выльется.

Осадки отъ двойныхъ соединеній йодистаго калия съ йодистыми соединеніями висмута, кадмія и цинка могутъ затѣмъ разлагаться бѣлыми щелочами или баритомъ и снова отдавать алкалоидъ въ растворы соответственныхъ веществъ.

7) **Двойная соль ціанистаго калия и ціанистой платины** предложена Шварценбахомъ и Дельфсомъ ²⁾. Первый доказалъ для морфина и стрихнина, что получается осадокъ бѣлый и кристаллическій. Въ растворахъ хинина онъ получалъ бѣлый, совершенно аморфный осадокъ. Дельфсъ не получалъ осадковъ въ растворахъ хинина и цинхонидина, но получалъ кристаллическіе осадки въ растворахъ цинхонина и хинонидина. Осадокъ цинхонина плавится при осторожномъ нагреваніи въ фіолетовую жидкость. Бруцнинъ даетъ также кристаллическій осадокъ. Вообще всѣ осадки сходны въ томъ отношеніи, что они растворяются при нагреваніи и снова выделяются на холоду. Осадокъ стрихнина даетъ прекрасную игру цвѣтовъ. Соединенія эти обладаютъ еще реакціями находящихся въ нихъ алкалоидовъ ³⁾.

¹⁾ См. у Шроффа въ *Apotheker*, Jg. 9, стр. 143.

²⁾ Wittstein's *Vierteljahrscr.*, Jg. 6, 422 и 8, стр. 548; *Zeitschr. f. Chem. u. Pharm.*, 1863, стр. 630.

³⁾ Относительно пригодности этого реактива для цѣлой группы нужно ждать дальнейшихъ опытовъ. — Впрочемъ, относительно реакціи алкалоидовъ уины см. также статью *фанъ-деръ-Бурга* въ *Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem.*, т. 4, стр. 273.

8) Двойная соль цианистаго калия и цианистаго серебра ¹⁾ давала мнѣ въ растворахъ различныхъ алкалоидовъ, имѣвшихъ концентрацію, указанную въ пунктѣ 6-мъ, осадки, которые отчасти вскорѣ кристаллизовались. Я получалъ въ растворахъ *стрихнина* постепенное выдѣленіе красивыхъ безцвѣтныхъ волосообразныхъ кристалловъ; растворъ *бруцина* въ началѣ совсѣмъ не давалъ осадковъ, а затѣмъ выдѣлялъ безцвѣтный кристаллическій осадокъ; растворы *хинина*, *хинидина*, *цинхонина* и *цинхонидина* тотчасъ-же выдѣляли бѣлые творожистые осадки, постепенно становившіеся компактнѣе и представлявшие по прошествіи 24 часовъ признаки начинавшейся кристаллизаціи. *Вератринъ* и *берберинъ* давали аморфные постоянные осадки. *Морфинъ* и *кодеинъ* давали незначительные кристаллическіе осадки только по прошествіи нѣсколькихъ часовъ. *Наркотинъ* и *панаверинъ* выдѣляли тотчасъ-же аморфные осадки, изъ которыхъ осадокъ отъ наркотина вскорѣ становился студенистымъ, а позднѣе оба осадка дѣлались кристаллическими; *соляннъ* постепенно выдѣлялъ аморфный осадокъ. Никакого осадка я не получалъ въ растворахъ кофеина, атропина, аконитина, нарцеина, никотина, коніина и колыципина. Ко всѣмъ этимъ пробажъ реактивъ долженъ быть прибавляемъ въ избыткѣ, и притомъ растворъ долженъ быть, по возможности, мало кисель.

Съ двойной солью цианистаго калия и цианистой мѣди ²⁾ я также получалъ осадки въ растворахъ нѣкоторыхъ алкалоидовъ, но чувствительность этихъ реакцій невелика. Въ растворахъ сѣрнистаго морфина (1:200) постепенно выдѣлялся кристаллическій осадокъ; въ растворахъ *цинхонина*, *хинина* и *стрихнина* той-же концентраціи тотчасъ-же получался кристаллическій осадокъ; въ растворѣ *бруцина* постепенно выдѣлялось нѣсколько кристалловъ; въ растворахъ атропина и коніина не замѣчалось осажденія.

Наконецъ, я долженъ замѣтить, что *железисто-цианистый* и *железо-цианистый калий*, а также *роданистый калий* и *нитропруссидный натрій* даютъ съ нѣкоторыми алкалоидами трудно растворимые осадки ³⁾. О томъ, гдѣ послѣдніе заслуживаютъ особеннаго вниманія, я скажу позже, при описаніи соотвѣтственнаго алкалоида.

9) **Хлористая платина** даетъ сѣрые или желтовато-бѣлые, а также чисто желтые осадки. Растворы алкалоидовъ съ разведеніемъ 1:3000, будучи обработаны свободной отъ кислоты хлористой платиной, содержатся слѣдующимъ образомъ:

Стрихнинъ, *бруцинъ* и *кураринъ* даютъ тотчасъ-же желтые осадки, постепенно кристаллизующіеся, нерастворимые въ холодной соляной кислотѣ. *Хининъ* и *хинидинъ* даютъ почти бѣлые осадки, нерастворимые въ соляной кислотѣ на холоду. *Цинхонинъ* даетъ лимонно-желтый, остающійся аморфнымъ, осадокъ, нерастворимый въ холодной соляной кислотѣ. *Кофеинъ* въ началѣ не даетъ никакого осадка, по прошествіи же 2-хъ часовъ выдѣляетъ почти бѣлые, длинные, волосообразные кристаллы, нерастворяющіеся на холоду въ

¹⁾ Реактивъ этотъ получается введеніемъ раствора азотнокислой окиси серебра въ значительный избытокъ раствора чистаго цианистаго калия; лучше всего приготовить его ex tempore, такъ какъ онъ скоро разлагается.

²⁾ Получаемый **зливаніемъ** мѣднаго купороса въ растворъ цианистаго калия, взятый въ избыткѣ.

³⁾ См. также Zeitschr. des oesterreich. Apothekervereins, Jg. 7, стр. 142.

соляной кислотѣ. *Теоброминъ* (кислый растворъ) даетъ въ началѣ опалесценцію, затѣмъ бурные хлопья. *Эметинъ* даетъ желтовато-бѣлый осадокъ. *Берберинъ* выделяетъ тотчасъ-же желтый осадокъ, растворимый въ холодной соляной кислотѣ. *Атропинъ*, *аконитинъ* и *вератринъ* при такомъ разведеніи не осаждаются ¹⁾. *Филоситиминъ* не даетъ никакого осадка. *Морфинъ* даетъ въ началѣ незначительное помутнѣніе, а по прошествіи 24 часовъ выделяетъ кристаллическій осадокъ, нерастворяющійся въ холодной соляной кислотѣ. *Наркотинъ* и *кодеинъ* остаются при такомъ разведеніи прозрачными. *Папаверинъ* даетъ почти бѣлый осадокъ, растворяющійся въ соляной кислотѣ даже на холоду. *Тебаинъ* выделяетъ лимонно-желтый осадокъ, въ которомъ чрезъ некоторое время замѣчается начинающаяся кристаллизація. *Нарцисинъ* сначала не даетъ никакого помутнѣнія, но чрезъ полчаса начинается осажденіе желтыхъ кристалловъ, замѣтныхъ простымъ глазомъ. *Никотинъ* даетъ почти бѣлый осадокъ, растворимый въ соляной кислотѣ. *Конинъ* не выделяетъ осадка (отъ прибавленія алкоголя или ээпра появляется желтый осадокъ). *Кольхицинъ* относится также, какъ и морфинъ. *Дельфининъ* даетъ въ началѣ опалесценцію, а затѣмъ сѣровато-желтые хлопья, растворимые въ соляной кислотѣ на холоду. *Сканинъ* и *дигиталинъ* остаются прозрачными. *Берберинъ* даетъ оранжево-желтый осадокъ, остающійся аморфнымъ и нерастворимый въ соляной кислотѣ на холоду.

Для отдѣленія и полученія въ чистомъ видѣ алкалоидовъ я этотъ реактивъ можетъ быть употребляемъ только въ рѣдкихъ случаяхъ. Напротивъ, для опредѣленія подлинности нѣкоторыхъ алкалоидовъ онъ можетъ имѣть большую важность. Большую частью двойныя хлористыя соединенія платины и алкалоидныхъ веществъ легко могутъ быть очищены отъ постороннихъ примѣсей, и такъ какъ они довольно постоянны, то легко могутъ быть получены въ прочихъ соединеніяхъ. При проталкиваніи на воздухѣ они оставляютъ металлическую платину, количество которой для большинства алкалоидовъ должно быть точно опредѣленное. Такъ какъ атомные вѣса различныхъ алкалоидовъ неодинаковы, то взвѣшенные количества двойныхъ солей послѣднихъ должны оставлять различныя количества платины; обстоятельство, которымъ можно пользоваться для различенія алкалоидовъ. Само собою понятно, что результатъ такого сравненія долженъ быть тѣмъ вѣрнѣе, чѣмъ больше разность въ способности къ насыщенію различаемыхъ алкалоидовъ. Для двойныхъ платиново-хлористыхъ соединеній нѣкоторыхъ алкалоидныхъ веществъ, высушенныхъ при 100°, найдено было до сихъ поръ слѣдующее процентное содержаніе платины:

Стрихнинъ оставляетъ 18,16% (Никольсонъ и Абель); брупинъ — 16,52% (Варрентрапъ и Вилль); кураринъ — 32,63% (Прейеръ); хининъ — 26,26% (Гергартъ); хинидинъ ²⁾ — 27,38% (Гессе); инихонинъ — 27,36% (Глазиевѣдъ); зоофеинъ — 24,58% (Никольсонъ); теоброминъ — 25,55% (Келлеръ); пиперинъ —

¹⁾ Что, конечно, не должно означать, чтобы нѣкоторые изъ нихъ, наприм., атропинъ, не выделяли осадковъ при болѣе концентрированіи. Здѣсь я преимущественно имѣлъ въ виду дать масштабъ для чувствительности реакцій. Въ особенности начинающіе часто дѣлаютъ ту ошибку, что ожидаютъ появленія такихъ реакцій въ слишкомъ разведенныхъ растворахъ и тратятъ матеріалъ на опыты, которые не могутъ быть названы особенно характеристичными.

²⁾ Высушенный при 130°.

12,70% (Портгейм); берберинъ — 18,11% (Флейтманъ); морфинъ — 19,52% (Лабихъ); наркотинъ — 15,72% — 15,95% (Вертгеймъ), какъ аконеллинъ — 15,66% (Смисл); кодеинъ — 19,11% (Андерсонъ); панаверинъ — 17,82% (Меркъ); тебанинъ — 18,71% (Андерсонъ); нарцелинъ — 14,52% (Гессе); дельфининъ — 17,40% (И. Эррманъ); никотинъ — 34,25% (Барралъ); конинъ — 29,38% (Ортигоза).

Обратное получение алкалоидъ изъ двойной платиново-хлористой соли можетъ быть доступно такимъ образомъ, что осадокъ кипятится некоторое время съ водою при пропускании сероводорода, затѣмъ выпаривается до-суха и изъ остатка алкалоидъ извлекается соответственнымъ растворяющимъ средствомъ.

10) Хлористое золото даетъ большую частью желтые или бѣловатые осадки. При нейтральныхъ водныхъ растворахъ той-же концентраціи, которую мы указывали въ предыдущихъ опытахъ, хлористое золото (по возможности нейтральное) даетъ слѣдующія реакціи (пробы должны быть сохраняемы въ темнотѣ).

Стрихнинъ и *бруцинъ* даютъ грязновато-желтые аморфные осадки, легко растворимые въ холодной соляной кислотѣ. *Хининъ*, *хинидинъ*, *цинхонинъ* и *эметинъ* даютъ лимонно-желтые аморфные осадки. *Кофеинъ* въ началѣ остается прозрачнымъ, затѣмъ постепенно (въ теченіи 10—15 часовъ) выделяетъ лимонно-желтый кристаллическій осадокъ. *Теоброминъ* (кислый растворъ) сначала едва даетъ мутность, позднее медленно выделяются немногочисленные нитевидные кристаллы. *Берберинъ* даетъ тотчасъ-же прекрасный оранжевый осадокъ. *Атропинъ* — прекрасный лимонно-желтый глянцевый осадокъ. *Аконитинъ* — лимонно-желтый осадокъ; соединеніе золота постепенно восстанавливается (черезъ 24 часа). *Вератринъ* выделяетъ тотчасъ-же обильный свѣтложелтый аморфный осадокъ. *Филостиминъ* постепенно восстанавливается. *Морфинъ* тотчасъ-же выделяетъ обильный лимонно-желтый осадокъ, который уже въ теченіи часа темнѣетъ и не растворяется въ холодной соляной кислотѣ. *Наркотинъ* — сначала легкое помутнѣніе, тотчасъ-же исчезающее; жидкость вскорѣ выделяетъ снѣгій отстой, а на стѣнкахъ сосуда по прошествіи 24-хъ часовъ выделяется восстановленное золото. *Кодеинъ* остается прозрачнымъ. *Панаверинъ* даетъ темножелтый осадокъ, въ которомъ постепенно замѣчается начало кристаллизаціи. *Тебанинъ* — весьма обильный красно-бурый осадокъ. *Нарцелинъ* выделяетъ тотчасъ-же желтый аморфный осадокъ; по прошествіи 20 — 30 часовъ находится восстановленное золото. *Никотинъ* остается прозрачнымъ; только въ болѣе концентрированныхъ растворахъ его происходитъ красноватый осадокъ, трудно растворимый въ соляной кислотѣ. *Конинъ* сначала даетъ незначительное помутнѣніе, которое затѣмъ увеличивается; осадокъ трудно растворимъ въ соляной кислотѣ. *Колехининъ* въ началѣ остается прозрачнымъ, затѣмъ постепенно мутится, по прошествіи получаса выделяетъ желтые хлопья, а чрезъ 24 часа — восстановленное золото. *Соланинъ* (въ кислотѣ растворѣ) остается прозрачнымъ. *Дигиталинъ* въ началѣ остается прозрачнымъ, затѣмъ выделяетъ желтый кристаллическій осадокъ. *Дельфининъ* даетъ лимонно-желтый аморфный осадокъ. *Берберинъ* — темножелтый осадокъ, отчасти растворимый въ холодной соляной кислотѣ. Осадки, производимые въ растворахъ алкалоидовъ хлористымъ золотомъ, иногда также могутъ служить для доказательства тождества найденнаго алкалоида съ предполагаемымъ, такъ какъ они тоже дають по-

стоянный состав и потому при прокаливании оставляют определенное процентное содержание золота.

Высушенный при 100° осадок, произведенный хлористым золотом в стрихнинъ, даетъ 29,13% золота (Никольсонъ и Абель); въ хиндинъ—40,04% (Гессе); въ кофеинъ—37,02% (Никольсонъ); въ берберинъ—29,16% (Черпенъ); въ атропинъ—31,37% (Планта); въ гиосциаминъ—34,6% (Клединскій)¹⁾; въ аконитинъ—22,06% (Планта); въ вератринъ—21,01% (Меркъ); въ эметинъ—29,7% (Г. П. Мазинъ).

Обратное получение алкалоида изъ части осадка, неразрушеннаго прокаливаниемъ, можетъ быть произведено также, какъ и при платинѣ.

Хлористый калий (лучше всего въ соединении съ хлористымъ натріемъ) также осаждаетъ, по изслѣдованіямъ Плана²⁾, нѣкоторые алкалоиды (кроме морфина); тоже слѣдуетъ сказать и о *хлористыхъ соединенияхъ палладія* (отвѣчающихъ окиси и закиси металла).

11) **Хлорная ртуть** (растворы тѣже, какъ и при предыдущихъ реактивахъ). *Стрихнинъ* даетъ аморфный, постепенно кристаллизующійся осадокъ. *Бруцинъ*, *хининъ*, *хинидинъ* и *цинхонинъ* даютъ аморфный постоянный осадокъ, растворяющійся въ соляной кислотѣ, даже на холоду; осадокъ, выпадающій изъ концентрированныхъ растворовъ бруцина, становится постепенно кристаллическимъ. Осадокъ хинина растворяется въ растворахъ нашатыря. *Эметинъ* даетъ незначительное помутнѣніе. *Кофеинъ* въ началѣ остается прозрачнымъ, но затѣмъ выдѣляетъ нитевидные кристаллы, длиною до полулюйма, растворимые уже и въ холодной соляной кислотѣ. *Теоброминъ* даетъ незначительное помутнѣніе. *Берберинъ* выдѣляетъ обильный желтый аморфный осадокъ, растворимый даже въ теплой соляной кислотѣ только отчасти. *Атропинъ* въ началѣ даетъ незначительное помутнѣніе, затѣмъ—болѣе обильную муть, отчасти растворимую въ соляной кислотѣ. *Аконитинъ* относится также, какъ стрихнинъ. *Вератринъ* въ началѣ остается прозрачнымъ, затѣмъ выдѣляетъ аморфный осадокъ, растворимый въ холодной соляной кислотѣ. *Морфинъ* остается прозрачнымъ. *Наркотинъ* и *кодеинъ* сначала даютъ незначительную муть, постепенно увеличивающуюся и по промѣстии 24 часовъ—отчасти кристаллизующуюся. *Папаверинъ* и *тебаинъ* сначала даютъ желтую муть, постепенно увеличивающуюся и легко исчезающую отъ прибавленія холодной соляной кислоты. *Нарцезинъ* остается прозрачнымъ. *Никотинъ* и *копинъ* относятся, какъ и стрихнинъ. Осадокъ никотина временно растворимъ въ растворахъ нашатыря. *Кольцидинъ* остается прозрачнымъ. *Дельфининъ* даетъ бѣлую муть, затѣмъ аморфный осадокъ, растворимый въ теплой соляной кислотѣ. *Соланинъ* остается прозрачнымъ. *Беберинъ* даетъ аморфный желтоватый осадокъ, растворимый въ холодной соляной кислотѣ. Ртутный осадокъ можетъ разлагаться сѣроводородомъ, и алкалоидъ можетъ быть извлеченъ, какъ и въ платиновыхъ осадкахъ или разложеніемъ посредствомъ сѣроокислаго серебра и барита.

12) **Кислос хромохлорное кали.** Въ растворахъ, такихъ-же, какъ и въ предыдущихъ опытахъ, насыщенный растворъ кислаго хромохлорнаго кали даетъ при *стрихнинѣ* желтый осадокъ, вскорѣ кристаллизующійся. Кристаллы

¹⁾ При изслѣдованіи, произведенномъ въ моей лабораторіи, Ренаръ нашелъ среднимъ числомъ 31,13%, Гопъ—37,10%.

²⁾ Das Verhalten der wichtigsten Alkaloide gegen Reagentien, Heidelberg, 1846.

получаютъ съ концентрированной сѣрной кислотой прекрасное синефиолетовое окрашиваніе. *Бруцинъ* въ началѣ не даетъ никакого осадка, но затѣмъ выделяетъ длинные игловидные кристаллы, замѣтные простымъ глазомъ ¹⁾. *Хининъ*, *хинидинъ*, *цинхонинъ* и *эметинъ* въ началѣ остаются прозрачными, затѣмъ постепенно мутатся и выделяютъ желтые аморфные осадки. Концентрированные (нейтральные) растворы тотчасъ-же выделяютъ осадки, которые вскорѣ кристаллизуются, но крайней мѣрѣ, при хининѣ и хинидинѣ. *Кофеинъ* остается прозрачнымъ. *Теоброминъ* (кислый растворъ) въ началѣ остается прозрачнымъ, затѣмъ постепенно выделяетъ аморфный осадокъ. *Берберинъ* даетъ аморфный желтый осадокъ. *Атропинъ*, *аконитинъ*, *вератринъ*, *морфинъ*, *наркотинъ*, *кодеинъ*, *напаверинъ* и *тебаинъ* въ началѣ прозрачны, затѣмъ постепенно выделяютъ осадокъ, представляющій неясную кристаллизацию. *Нарцисинъ* (кислый растворъ) въ началѣ прозраченъ, постепенно образуетъ осадокъ, кристалличность котораго замѣтна уже простымъ глазомъ (нейтральный растворъ остается прозрачнымъ). *Никотинъ*, *конинъ*, *колыцинъ* и *дельфининъ* относятся, какъ атропинъ. *Солянинъ* остается прозрачнымъ. *Беберинъ* тотчасъ-же выделяетъ хлопья, остающіеся аморфными.

13) **Пикриновая кислота** даетъ съ большинствомъ алкалоидовъ, если они берутся въ неслишкомъ разведенныхъ растворахъ въ формѣ свободныхъ алкалоидовъ, сѣрнокислыхъ или солянокислыхъ солей, желтые осадки, которые, если и некристалличны съ самаго начала, то большую часть дѣлаются такими чрезъ нѣкоторое время. Особеннаго вниманія заслуживаютъ осадки стрихнина, бруцина и атропина (о микроскопическихъ свойствахъ осадковъ см. соч. Гельвига: *Das Mikroskop in der Toxicologie*, Mainz, Zabern, 1863).

Изъ растворовъ, одинаковыхъ съ описанными выше при опытахъ съ хлористой платиной, концентрированный водный растворъ пикриновой кислоты не осаждастъ слѣдующихъ алкалоидовъ: *кофеина*, *теобромина*, *атропина* ²⁾, *аконитина*, *морфина*, *кодеина*, *конина*, *колыцина*, *солянина* и *дигиталина*.

Временно мутится, но затѣмъ остается прозрачнымъ *никотинъ*. Свободный отъ кислоты растворъ даетъ желтый кристаллическій осадокъ (длинные переплетенныя иглы).

Аморфные и затѣмъ некристаллизующіеся осадки получаютъ при *хининѣ*, *эметинѣ*, *вератринѣ*, *наркотинѣ*, *тебаинѣ*, *дельфининѣ* и *беберинѣ*.

Аморфные и затѣмъ постепенно кристаллизующіеся осадки получаютъ при *стрихнинѣ*, *бруцинѣ*, *хинидинѣ* и *цинхонинѣ*, *берберинѣ* (оранжевый осадокъ), *напаверинѣ* и *нарцисинѣ*.

14) **Дубильная кислота** ³⁾ даетъ съ большинствомъ алкалоидовъ безцвѣтные или желтоватые осадки, которые, однако, потому уже не характерны, что реактивъ этотъ даетъ подобные-же осадки и съ другими ве-

¹⁾ Объ отличіяхъ обоихъ осадковъ подъ микроскопомъ см. ниже.

²⁾ И здѣсь не должно понимать, чтобы этотъ и другіе изъ названныхъ здѣсь алкалоидовъ не осаждались изъ болѣе концентрированныхъ растворовъ. Атропинъ, употребляемый въ болѣе концентрированномъ растворѣ, выделяетъ чрезъ нѣкоторое время (24 часа) прекрасный кристаллическій осадокъ; аконитинъ также осаждается изъ болѣе концентрированныхъ растворовъ. См. также *Arch. f. Pharm.*, т. 24, стр. 204 и *Hager's Centralhalle*, 1869, стр. 131.

³⁾ Лучшее всего употреблять свѣжеприготовленный водный растворъ танина, но не *linctum gallarum*.

алкалоидными и неядовитыми веществами. Напротив, вещество это пригодно для осаждения алкалоидовъ изъ смѣсей съ другими соединениями. Для этой цѣли предпочтительно употребляются нейтральные или же не очень кислые водные растворы. Осадокъ отфильтровывается, въ влажномъ еще видѣ смѣшивается съ гидратомъ окиси свинца, смѣсь высушивается и остатокъ извлекается алкоголемъ или другимъ растворяющимъ средствомъ; растворъ алкалоида служить для дальнѣйшихъ испытаній. Для нѣкоторыхъ изъ относящихся сюда веществъ способъ этотъ действительно заслуживаетъ вниманія.

Растворъ танина осаждаетъ изъ растворовъ, имѣющихъ концентрацію 1:3000, при *стрихнинѣ* и *бруцинѣ* обильный бѣлый осадокъ, растворимый въ соляной кислотѣ. *Кураринъ* даетъ желтоватый осадокъ, растворимый въ соляной кислотѣ. *Хининъ*, *хинидинъ* и *цинхонинъ* даютъ желтовато-бѣлые осадки, растворимые въ соляной кислотѣ при нагреваніи. Последние растворы при охлажденіи снова становятся мутными. *Кофеинъ* даетъ постепенно незначительное помутнѣніе; отношеніе къ соляной кислотѣ въ теплотѣ одинаково съ предыдущимъ. *Теоброминъ* даетъ по прошествіи 24-хъ часовъ незначительное помутнѣніе, исчезающее отъ соляной кислоты. *Берберинъ* даетъ незначительное помутнѣніе, усиливающееся отъ прибавленія соляной кислоты, исчезающее при кипяченіи и снова появляющееся при охлажденіи. *Атропинъ* даетъ обильный бѣлый осадокъ, легко растворимый въ соляной кислотѣ. *Физостигминъ*—красноватый осадокъ, растворимый въ соляной кислотѣ. *Аконитинъ*—временное помутнѣніе, снова возвращающееся чрезъ нѣкоторое время, усиливающееся отъ соляной кислоты на холоду, при нагреваніи же осадокъ растворяется и снова появляется при охлажденіи. *Вератринъ* даетъ по прошествіи 24-хъ часовъ хлопья, растворимые въ соляной кислотѣ при кипяченіи, возвращающіеся при охлажденіи. *Морфинъ* только по прошествіи значительнаго времени даетъ незначительное помутнѣніе, тотчасъ-же исчезающее отъ прибавленія соляной кислоты, даже и на холоду. *Наркотинъ* относится, какъ аконитинъ. *Кодейнъ* даетъ обильную бѣлую муть, исчезающую отъ соляной кислоты на холоду. *Напаверинъ* и *тебаинъ* даютъ желтоватые осадки, растворимые въ соляной кислотѣ при нагреваніи и снова выделяющіеся при охлажденіи. *Нарцезинъ* даетъ бѣлую муть. *Никотинъ* и *конинъ* относятся также, какъ хининъ. *Кольхицинъ* даетъ постепенно очень незначительную муть, исчезающую отъ прибавленія соляной кислоты на холоду. *Дельфининъ* даетъ обильную бѣлую муть, отчасти исчезающую при кипяченіи съ соляной кислотой. *Солянинъ* только по прошествіи 24-хъ часовъ выделяетъ незначительные хлопья, временно увеличивающіеся отъ прибавленія соляной кислоты, растворяющіеся при нагреваніи и выделяющіеся при охлажденіи. *Бессеринъ* относится, какъ хининъ.

13) Растворъ іода въ іодистомъ калиѣ и іодная настойка даютъ болѣею частью бурые осадки ¹⁾. Съ одинаковыми количествами нейтральныхъ водныхъ растворовъ и той-же концентраціи, какъ и при вышеупомянутыхъ реактивахъ, я получилъ слѣдующіе результаты:

¹⁾ Хотя *P. Вайеръ* и рекомендуетъ этотъ способъ (*Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem.*, т. 4, стр. 387) для выделения алкалоидовъ изъ смѣсей, но я могу посоветовать его только въ рѣдкихъ случаяхъ и именно тамъ, гдѣ можно быть увѣреннымъ, что іодъ не произведетъ значительнаго разложенія алкалоида.

Стрихнинъ, бруцинъ, хилидинъ, цинхонинъ (см. также § 185), *берберинъ, аконитинъ, вератринъ, морфинъ, наркотинъ, кодеинъ, папаверинъ, тебаинъ, конинъ, кохлицинъ, дельфининъ, беберинъ* даютъ красные осадки цвѣта кошенцли. *Ханинъ, атропинъ, никотинъ* даютъ краснобурые осадки (совершенно чистый никотинъ даетъ въ началѣ желтый осадокъ, который при дальнѣйшемъ прибавленіи іода становится кошенильнокраснымъ). *Коффеинъ* даетъ грязноватый темнобурый осадокъ. *Нарцeinъ* даетъ осадокъ, въ началѣ бурый, дѣлающійся затѣмъ свѣтлымъ и кристаллическимъ. *Теоброминъ* (кислый растворъ) даетъ весьма незначительное помутнѣніе. *Дигиталинъ* — быстро исчезающее помутнѣніе. *Соланинъ* (кислый растворъ) не даетъ никакого осадка (см. далѣе въ § 283).

Осадки нерастворимы въ разведенной соляной кислотѣ на холоду. Часть ихъ въ послѣдствіи кристаллизуется, на чемъ Гильгеръ *) основалъ вспомогательныя средства для распознаванія.

Спиртные растворы алкалоидовъ рѣдко измѣняются настѣйкой іода; только для *берберина* реактивъ этотъ имѣетъ особенную важность. Берберинъ, будучи взятъ въ томъ-же количествѣ, какъ и при вышеописанномъ опытѣ, но въ спиртномъ растворѣ, *тотчасъ-же* выделяетъ съ настѣйкой іода *желтовато-бурый кристаллическій осадокъ*. Если къ спиртному раствору алкалоида прибавить вмѣсто настѣйки іода *водный* раствора іода въ іодистомъ калиѣ, то происходитъ кристаллическій осадокъ, который, если реактивъ былъ взятъ въ небольшомъ количествѣ, даетъ болѣею частью зеленые нитевидные кристаллы; если же реактивъ былъ въ избыткѣ, то — желтовато-бурые (іодистый іодъ-берберинъ и дву-іодистый іодъ-берберинъ). Зеленый осадокъ при изслѣдованіяхъ въ поляризованномъ свѣтѣ даетъ тѣже явленія, какъ и зеленый гидроксидъ †). Изъ остальныхъ алкалоидовъ *дельфининъ* даетъ *тотчасъ-же* аморфный осадокъ. *Бруцинъ* и *папаверинъ* весьма постепенно выделяютъ бурые кристаллическіе осадки.

Для того, чтобы снова выделить алкалоиды, осадокъ должно разложить какимъ-либо основаніемъ, напр., ѣдкимъ кали, при чемъ легко происходитъ вторичныя разложенія.

16) Чистая концентрированная сѣрная кислота ‡) растворяетъ нѣкоторые алкалоиды, давая характеристически окрашенныя жидкости, но еще болѣе число ихъ испытываетъ такіа измѣненія отъ сѣрной кислоты только съ небольшою прибавкой азотной кислоты (Юрманъ). Изъ числа алкалоидовъ, измѣняющихся отъ чистой сѣрной кислоты, должно назвать вератринъ и кураринъ, иннеринъ (Вильямъ А. Гюн) §), дельфининъ, сангвинаринъ.

Концентрированная азотная кислота, сама по себѣ, тоже даетъ окрашиваніе съ значительнымъ числомъ алкалоидовъ. Но Гюн, она окрашиваетъ кодеинъ,

*) Ueber die Verbindungen des Jod mit den Pflanzenalkaloiden, Würzburg, Stuber. 1869.

‡) См. Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jg. 2, стр. 79.

§) Во всякомъ случаѣ при этомъ должно дѣлать различіе между реакціями возможно чистой кислоты и такой, которая, какъ напр., *acidum sulfuricum rectificatum* фармакопей, содержать еще небольшіе остатки окисловъ азота. Нѣкоторыя реакціи на цвѣта, описанныя для алкалоидовъ, въ действительности не наблюдаются, если сѣрная кислота не совершенно чиста.

§) Pharmaceut. Journal, т. 2, стр. 538 и 602; т. 3, стр. 11 и 112. См. также Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., т. 1, стр. 92.

наркотинъ, папаверинъ, хининъ (кубебинъ), стрихнинъ, бруцинъ, пиперинъ и морфинъ, а по Гессе, также и порфиринъ (въ темный кроваво-красный цвѣтъ).

Въ нижеслѣдующемъ я сопоставляю реакціи, полученныя мною съ нѣкоторыми алкалоидами, и предоставляю читателю сравнить ихъ съ результатами, полученными Гюн, Эрманоу и др.

а) Концентрированная серная кислота въ столь чистомъ видѣ, какъ только я могъ получить (0,25 куб. сант.), давала съ двумя миллигрм. алкалоида, полученнаго выпариваніемъ ¹⁾ соответственнаго раствора на часовомъ стеклышкѣ при обыкновенной температурѣ, слѣдующія реакціи: стрихнинъ оставался неокрашеннымъ даже по прошествіи 24 часовъ. Бруцинъ окрашивался очень блѣднымъ розовымъ цвѣтомъ ²⁾. Кураринъ окрашивался краснымъ краснымъ цвѣтомъ, переходившимъ затѣмъ въ фиолетово-красный и блѣднѣвшимъ по прошествіи 3—6 часовъ. Хининъ даже чрезъ 24 часа оставался совершенно неокрашеннымъ. Хилидинъ слегка окрашивался въ свѣтложелтый цвѣтъ. Цинхонинъ, коффеинъ и теоброминъ даже чрезъ 24 часа не окрашиваются. Эметинъ медленно растворяется, давая буровато-зеленый растворъ. Пиперинъ растворяется съ свѣтложелтымъ окрашиваніемъ; растворъ вскорѣ становится темнобурымъ, а чрезъ 20 часовъ — грязноватымъ зеленобурымъ. Берберинъ растворяется съ грязноватымъ оливково-зеленымъ цвѣтомъ. Растворъ свѣтлѣетъ чрезъ 15—20 часовъ. Атропинъ остается безцвѣтнымъ; появляющееся чрезъ 15 часовъ, очень незначительное, красноватое окрашиваніе, вѣроятно, должно быть приписано какой-либо примѣси. Акониитинъ даетъ свѣтлое, желто-бурое окрашиваніе, постепенно переходящее въ фиолетовое, а чрезъ 24 часа въ рыжевато-бурое. Вератринъ растворяется съ красивымъ желтымъ окрашиваніемъ, которое приблизительно чрезъ 5 минутъ становится красивымъ оранжевымъ, затѣмъ кроваво-краснымъ и, наконецъ, приблизительно чрезъ полчаса — великолѣпнымъ кармино-краснымъ. Окрашиваніе держится весьма долго. Морфинъ остается неокрашеннымъ даже чрезъ 15—20 часовъ. Наркотинъ въ началѣ остается неизмѣненнымъ, затѣмъ чрезъ нѣсколько минутъ становится свѣтло-желтымъ, чрезъ 10 минутъ — красновато-желтымъ, чрезъ 15 часовъ имѣетъ свѣтло-малиновой цвѣтъ, получающій чрезъ нѣсколько дней большую насыщенность. Кодеинъ чрезъ 20 часовъ остается неокрашеннымъ. Папаверинъ даетъ безцвѣтный растворъ (см. далѣе § 234). Тебаинъ сразу получаетъ красивое кроваво-красное окрашиваніе, принимающее чрезъ нѣкоторое время болѣе желтовато-красный оттѣнокъ. Нарцезинъ даетъ сѣровато-бурое, затѣмъ кровависто-красное окрашиваніе. Никотинъ и конинъ остаются совершенно неокрашенными. Кольхицинъ даетъ насыщенный желтый цвѣтъ, который держится очень долго. Дельфининъ становится свѣтло-бурымъ или красно-бурымъ и остается таковымъ даже чрезъ 18 часовъ. Солянинъ даетъ свѣтлое красновато-желтое окрашиваніе, получающее чрезъ 20 часовъ свѣтлобурый

¹⁾ Выпариваніе раствора происходило при обыкновенной температурѣ подъ большимъ стекляннымъ колоколомъ, такъ что никакая пыль не могла попасть въ чашку. Полученная затѣмъ масса, обработанная кислотами, также сохранялась подъ колоколомъ.

²⁾ Я полагаю, что и это незначительное окрашиваніе зависѣло отъ слѣдовъ азотной кислоты, которыхъ я не могъ удалить. Если растворъ бруцина былъ приводимъ въ соприкосновеніе съ той-же серной кислотой (способъ Кертиса для испытанія на азотную кислоту), то краснаго пояса на мѣстѣ соприкосновенія общаго слоя жидкости не получалось.

оттѣнокъ. *Беберинъ* даетъ грязноватый оливково-зеленый цвѣтъ, свѣтлѣющій чрезъ 15—20 часовъ. *Хелидонинъ* растворяется безъ окрашиванія. Впрочемъ, должно замѣтить, что и нѣкоторые неалкалоидныя вещества, особенно глюкозиды, даютъ съ концентрированной сѣрной кислотой такіе-же цвѣтовые реакціи. Такъ, напримѣръ, *салицинъ*, *колюцинтинъ*, *элатеринъ*, *конвольвулинъ*, *ялипинъ*, *амигдалинъ*, *популинъ* и *флоридзинъ* растворяются постепенно, окрашиваясь въ чисто красный цвѣтъ. *Сенегинъ*, *амилицинъ*, *исперинъ*, *лимонинъ* даютъ растворы съ желтовато-краснымъ цвѣтомъ. *Сапонинъ*, *сирингинъ* и *лигустринъ* съ фioletово-краснымъ цвѣтомъ. (*Сирингинъ* даетъ съ концентрированной соляной кислотой красивый карминокрасный растворъ, обезцвѣчивающійся при кипяченіи). *Дигиталинъ* растворяется съ зеленовато-бурымъ окрашиваніемъ. *Дигиталинъ*—съ красноватымъ цвѣтомъ. *Кубебинъ* получаетъ аспидный цвѣтъ и затѣмъ растворяется съ фioletово-краснымъ окрашиваніемъ. *Геллеборинъ* тотчасъ-же получаетъ великолѣпное кармино-красное окрашиваніе; *капсицинъ* и *квассинъ* получаютъ бурый цвѣтъ; *кариофиллинъ*—желто-оранжевый. *Каскариллинъ*—красно-бурый, *абсинтинъ*—бурый, постепенно переходящій въ фioletовый цвѣтъ. *Гратиолинъ* становится оранжевымъ, затѣмъ—бурымъ и, наконецъ, краснымъ; *пикротоксинъ* становится желтымъ; *конвалларинъ*—желтымъ, бурокраснымъ и, наконецъ, фioletовымъ; *кроцинъ*—синимъ.

b) *Acidum sulfuricum rectificatum* въ томъ видѣ, какъ находится въ торговлѣ, т. е., съ небольшими примѣсями азотной (или азотистой кислоты) давала въ ряду опытовъ съ такими-же количествами, какъ и въ вышеприведенныхъ опытахъ, болѣею частью такія-же измѣненія. *Берберинъ* въ началѣ давалъ ту же реакцію, какъ и съ чистой сѣрной кислотой, но затѣмъ получался болѣе темный оттѣнокъ. *Аконитинъ* также. *Морфинъ* чрезъ 10 минутъ дѣлался желтоватымъ; чрезъ 10 — 15 часовъ — желтовато-сѣрымъ. *Наркотинъ* сначала давалъ желтое окрашиваніе (цвѣта гумми-гута), затѣмъ красное и, наконецъ, чрезъ 15 часовъ красновато-фioletовое. *Кодеинъ* сначала давалъ тоже, что и съ чистой сѣрной кислотой, затѣмъ (чрезъ 15 часовъ) синева-то-сѣрое окрашиваніе, а чрезъ нѣсколько дней чисто синее. *Тебаинъ* сразу давалъ красивый луковично-красный цвѣтъ, а чрезъ 15 часовъ темножелтый (цвѣта гумми-гута).

c) Концентрированная сѣрная кислота съ небольшимъ количествомъ азотной, смѣшанная по указанію Эрмана ¹⁾, давали со всѣми почти алкалоидами тѣ-же самыя реакціи, какъ и предыдущій реактивъ (или чистая сѣрная кислота). При *бруцинѣ* окрашиваніе, принимаемое кристаллами, сразу являлось яркочернымъ и сохранялось такимъ-же въ растворѣ. *Эметинъ* быстрѣе растворялся сначала въ буроватозеленую, затѣмъ въ зеленую и, наконецъ, въ оранжевую жидкость. *Аконитинъ* сразу получалъ свѣтлобурый цвѣтъ, а затѣмъ давалъ тѣ-же явленія, какъ и при чистой сѣрной кислотѣ. *Морфинъ* дѣлался нѣсколько болѣе красноватымъ, а позднѣе—грязноватозеленымъ. *Тебаинъ* сначала относится также, а чрезъ 15 — 18 часовъ становился желтовато-краснымъ. *Нарцезинъ* сразу получалъ ярко желтое, затѣмъ буровато-

¹⁾ Эрманъ предложилъ (*Annal. d. Chem. u. Pharm.*, т. 120, стр. 188) слѣдующую смѣсь, которую я буду называть Эрмановскимъ реактивомъ на алкалоиды: 6 капель азотной кислоты уд. вѣса 1.25 растворяется въ 100 куб. сант. воды, и 10 капель этого раствора прибавляются къ 20 грм. чистой концентрированной сѣрной кислоты.

желтое, а чрезъ 15—18 часовъ темнооранжевое окрашиваніе. *Хелидонинъ* давалъ зеленый растворъ. *Кольхицинъ*—синій.

д) Изъ замѣчательныхъ явленій, наступающихъ при нагреваніи растворовъ нѣкоторыхъ алкалоидовъ съ серной кислотой, я упомяну о слѣдующихъ. Растворъ морфина ¹⁾, нагрѣтый до 150° становится свѣтлокраснымъ, затѣмъ, временно, фіолетовымъ, а при болѣе сильномъ нагреваніи—грязновато-зеленымъ. Растворъ наркотина становится при нагреваніи оранжевымъ, затѣмъ болѣе краснымъ, наконецъ, появляются синефіолетовыя полосы, а при начинающемся испареніи кислоты вся жидкость получаетъ гранатовый цвѣтъ (Гузemannъ). Растворъ кодеина, нагрѣтый до 150°, становится темнымъ буровато-зеленымъ, затѣмъ по охлажденіи красноватымъ, а если вмѣсто чистой серной кислоты взята была Эрдмановская смѣсь,—чисто синимъ. Растворъ папаверина становится темносинимъ. Растворъ тебаина при 150° становится болѣе свѣтлымъ и затѣмъ вскорѣ — оливково-зеленымъ. *Дигиталинъ* развиваетъ при нагреваніи съ разведенными кислотами (серной или соляной) характеристическій запахъ, замѣчаемый въ тепломъ водномъ растворѣ ианерсточной травы. *Аконитинъ* при нагреваніи съ укрѣпленно-разведенной серной кислотой на часовомъ стеклышкѣ получаетъ, когда кислота достигнетъ пзвѣстной концентрации, фіолетовый цвѣтъ, но реакція эта еще лучше удастся съ фосфорной кислотой (см. § 217). *Атропинъ* при нагреваніи бурѣетъ. По прекращеніи же нагреванія, лишь только появится бурый цвѣтъ, и по прибавленіи небольшого количества воды замѣчаютъ сильный запахъ цвѣтвъ черемухи (см. § 208). Относительно солянина см. реакцію, описанную въ § 283. При нѣкоторыхъ алкалоидахъ лучше растворять ихъ въ разведенной серной кислотѣ и затѣмъ постепенно выпаривать воду (наркотинъ, папаверинъ, кодеинъ, нарцисъ, кураринъ).

е) Концентрированная серная кислота, содержащая въ каждомъ куб. сант. 1 сантимр. молибденовокислаго натра, была предложена Фрѣде ²⁾, какъ реактивъ на морфинъ. Я получалъ съ другими алкалоидами слѣдующіе результаты. Растворъ стрихнина безцвѣтенъ. Растворъ бруцина красенъ, вскорѣ становится желтымъ, а чрезъ 24 часа—безцвѣтенъ. Хининъ, взятый въ кристаллахъ, очень скоро становится зеленоватымъ. Растворъ сначала безцвѣтенъ, но по прошествіи часа становится зеленоватымъ и остается таковымъ въ теченіи первыхъ 24 часовъ. Хинидинъ относится также. Цинхонинъ, кофеинъ и теоброминъ относятся, какъ стрихнинъ. Ниперинъ быстро желтѣетъ, вскорѣ становится бурымъ, почти чернымъ, а по прошествіи 24 часовъ даетъ буроватую жидкость, въ которой плаваютъ черныя хлопья. Эметинъ растворяется съ краснымъ цвѣтомъ, который вскорѣ измѣняется въ зеленый. Берберинъ вскорѣ становится буровато-зеленымъ, чрезъ полчаса—бурымъ, а чрезъ 24 часа даетъ бурую жидкость съ клочковатымъ осадкомъ. Атропинъ относится, какъ стрихнинъ. Вератринъ даетъ желтобурый растворъ, дѣлающійся затѣмъ безцвѣтнымъ. Вератринъ даетъ желтый растворъ (цвѣта гумивуга), скоро переходящій въ вишневокрасный и остающійся таковымъ въ теченіи первыхъ 24 часовъ. Морфинъ сразу даетъ великолѣпный фіолетовый растворъ, который вскорѣ становится зеленымъ, бурозеленымъ,

¹⁾ См. Гузemannъ, Anal. J. Chem. u. Pharm., т. 127, стр. 305 и Драендорфъ въ Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 2, стр. 439.

²⁾ Arch. f. Pharm., т. 176, стр. 34.

затѣмъ желтымъ, а чрезъ 24 часа—сине-фіолетовымъ. *Наркотинъ* сразу даетъ зеленый растворъ, быстро переходящій въ буровато-зеленый, затѣмъ въ желтый и, наконецъ, въ красный красный. *Кодеинъ* растворяется съ грязновато-зеленымъ цвѣтомъ, который вскорѣ переходитъ въ великолѣпный синий (цвѣта берлинской лазури), остается таковымъ въ теченіи нѣкотораго времени и чрезъ 24 часа становится блѣдножелтымъ. *Папаверинъ* сразу даетъ зеленый растворъ, затѣмъ синий, фіолетовый и, наконецъ, вишневокрасный. *Тебаинъ* даетъ оранжевожелтый растворъ, дѣлающійся чрезъ 24 часа почти безцвѣтнымъ. Нарцисинъ—бурый растворъ, затѣмъ зеленый, красный и, наконецъ, синий. *Никотинъ*—желтоватый растворъ, чрезъ 24 часа—красноватый. *Конинъ* — свѣтложелтоватый. *Кольхицинъ* — желтый, позднѣе зеленовато-желтый, чрезъ 24 часа—желтый. *Солянинъ* даетъ чисто вишневокрасный растворъ, вскорѣ переходящій въ красно-бурый, затѣмъ въ желтый, а чрезъ 24 часа—въ зеленовато-желтый съ черными хлопьями. *Дигиталинъ* даетъ темпорошковый растворъ, быстро переходящій въ вишневокрасный, чрезъ полчаса—въ буроваточерный, чрезъ 24 часа—въ желто-зеленый съ черными хлопьями. *Дельфининъ*—чисто краснобурый растворъ, позднѣе—грязнобурый. *Беберинъ*—растворъ, являющійся вскорѣ буровато-зеленымъ, чрезъ полчаса болѣе свѣтлымъ, чрезъ 24 часа—желтоватымъ. По моимъ наблюденіямъ, реактивомъ Фрѣде весьма характеристично окрашиваются я нѣкоторые алкалоиды: такъ наиримѣрь, *салицинъ* окрашивается великолѣпнымъ фіолетовымъ цвѣтомъ, который затѣмъ переходитъ въ вишневокрасное окрашиваніе, весьма прочное, что и отличаетъ его отъ *морфина*. *Колоцинтинъ* принимаетъ чрезъ полчаса яркій вишневый цвѣтъ, переходящій затѣмъ въ орѣховый. *Флоридзинъ* тотчасъ-же становится чисто синимъ и остается таковымъ въ теченіи нѣсколькихъ минутъ. *Онанинъ* является чисто краснымъ и удерживаетъ нѣкоторое время это окрашиваніе. *Алатеринъ* даетъ желтый растворъ. *Популинъ*—фіолетовый. *Сиригинъ*—кровояно-красный, постепенно переходящій въ фіолетово-красный ¹⁾.

г) Если къ тому-же количеству алкалоидовъ, какое употреблялось для вышеописанныхъ опытовъ, прибавлять по 8—10 капель азотной кислоты удѣла 1,4 ²⁾, то замѣчаютъ слѣдующія реакціи. *Стрихнинъ* даетъ желтоватый растворъ, который позже становится темпожелтымъ. *Бруцинъ* сразу окрашивается въ кровавокрасный цвѣтъ, затѣмъ растворяется, и растворъ чрезъ нѣсколько мгновеній становится оранжевымъ. *Кураринъ* принимаетъ пурпуровый цвѣтъ. *Хининъ*, *хинидинъ*, *цинхонинъ*, *кофеинъ* и *теоброминъ* даютъ безцвѣтные растворы. *Эметинъ* даетъ оранжевое, свѣтлѣющее затѣмъ окрашиваніе. *Нилеринъ* становится оранжевымъ, растворяется медленно. Растворъ получаетъ желтовато-зеленый цвѣтъ. *Берберинъ* даетъ темный буровато-красный растворъ. *Атропинъ* въ кристаллахъ становится бурымъ, во растворъ безцвѣтенъ. *Аконитинъ* и *вератринъ* растворяются съ едва замѣтнымъ желтоватымъ цвѣтомъ, и растворы затѣмъ не темнѣютъ. *Морфинъ* легко растворяется въ оранжевую жидкость, которая становится затѣмъ свѣтложелтой.

¹⁾ Бѣскимъ сдѣлалъ сообщеніе о томъ-же предметѣ (*Americ. Journ. of. Pharm.*, 1873, стр. 149), которое не прибавляетъ ничего новаго къ вышеизложеннымъ фактамъ, обнаруженнымъ мною шестью годами раньше.

²⁾ Должно точно соблюдать концентрацію кислоты, такъ какъ кислоты съ большимъ или меньшимъ содержаніемъ воды даютъ иные результаты.

Наркотинъ даетъ желтый растворъ, дѣлающійся позже почти безцвѣтнымъ. *Кодеинъ* даетъ желтый растворъ. *Папаверинъ*—также, только цвѣтъ болѣе темный оранжевый. *Тебаинъ* и *нарцeinъ* отпоятся, какъ кодеинъ. *Никотинъ* слегка окрашиваетъ растворъ въ желтый цвѣтъ; если взять нѣсколько большее количество алкалоида (около $\frac{1}{2}$ капли), то получается фиолетово-красный растворъ, вскорѣ дѣлающійся болѣе кроваво-краснымъ и, наконецъ, безцвѣтнымъ. *Конинъ* даетъ безцвѣтный растворъ; въ большихъ количествахъ желтый, также переходящій въ безцвѣтный. Дымящаяся азотная кислота окрашиваетъ его въ синеватый цвѣтъ, затѣмъ въ оранжевый. *Кольхицинъ* тотчасъ-же окрашивается въ прекрасный фиолетовый цвѣтъ, затѣмъ въ бурый и, наконецъ, въ желтый. Дымящаяся азотная кислота даетъ окрашивание, напоминающее отъ фиолетоваго до индиго-синяго. При разведеніи бурого раствора водою онъ становится свѣтложелтымъ, а послѣ пересыщенія жидкости калийнымъ щелокомъ получаетъ, по Кубелю, оранжевожелтый. *Солянинъ*, дающій вначалѣ безцвѣтный растворъ, получаетъ затѣмъ по краямъ красивое синее окрашивание. *Дигиталинъ* даетъ блѣднобурый растворъ. *Дельфининъ* окрашивается въ една замѣтный желтоватый цвѣтъ. *Беберинъ*—въ бурый. *Каскарилинъ* и *каріофиллинъ*—въ красно-фиолетовый.

Вообще эти реакціи имѣютъ мало значенія. При бруцинѣ, кольхицинѣ и т. д. характеристическія окрашиванія тоже удаются гораздо лучше, когда къ раствору алкалоида въ сѣрной кислотѣ прибавляется посредствомъ заостренной стеклянной палочки небольшое количество азотной кислоты.

г) Тоже самое количество алкалоида, какое служило для предыдущихъ опытовъ, будучи растворено въ концентрированной сѣрной кислотѣ и обработано чрезъ 15—18 часовъ ¹⁾ небольшимъ количествомъ концентрированной азотной кислоты, даетъ слѣдующія реакціи ²⁾. *Стрихнинъ* остается неизмѣненнымъ. *Бруцинъ* становится розовымъ, затѣмъ быстро—оранжевымъ и, наконецъ, желтымъ. Даже пары концентрированной азотной кислоты даютъ ту-же реакцію, если только заставить ихъ попадать на часовое стеклышко ³⁾. При такомъ производствѣ опыта красное окрашивание чаще можетъ быть вызвано снова. *Хининъ*, *хинидинъ*, *цинхонинъ*, *коффеинъ* и *теоброминъ* остаются неизмѣненными. *Пиперинъ* даетъ зеленовато-бурый растворъ, быстро переходящій въ красно-бурый. *Кубебинъ*—фиолетовый растворъ, медленно принимающій цвѣтъ умбры. *Берберинъ*—оливковозеленый растворъ, переходящій въ темный буреоранжевый. *Атропинъ* остается неизмѣненнымъ. *Аконитинъ* даетъ красно-бурый растворъ, переходящій въ свѣтложелтый. *Вератринъ*—

¹⁾ Свѣжеприготовленные растворы даютъ иногда другія реакціи. При морфинѣ и наркотинѣ реакціи наступаютъ и тогда, когда растворы въ сѣрной кислотѣ будутъ нагрѣты до 45° и затѣмъ по охлажденіи смѣшаны съ азотной кислотой.

²⁾ Всегда должно прибавлять кислоту съ какой-либо одной стороны часового стеклышка; тогда быстро протекающіе переходы цвѣтовъ могутъ быть лучше наблюдаемы. Только тогда, когда желаютъ получить возможно рѣзкую реакцію, прикасаются къ жидкости стеклянной палочкой, смоченной въ азотной кислотѣ. — Часто можно достигнуть наилучшей реакціи тѣмъ, что наливаютъ по каплямъ растворъ данного алкалоида въ концентрированной сѣрной кислотѣ на порошкообразную селитру. См. реакція на морфинъ у *Фрёде*, *Arch. f. Pharm.*, т. 176, стр. 54.

³⁾ Подносить стеклянную палочку, смоченную въ концентрированной кислотѣ, и дуновеньемъ направлять пары ея на часовое стеклышко.

темновинный раствор, переходящий въ чистый свѣтловиновый. *Морфинъ* — красноватый раствор, переходящий въ красный синефиолетовый, затѣмъ вскорѣ кровавокрасный и, наконецъ, въ темнооранжевый. Растворъ морфина въ сѣрной кислотѣ, нагрѣтый почти до 150° или нагрѣваемый въ теченіи полчаса при 100° , излѣчается по охлажденіи отъ малѣйшихъ количествъ азотной кислоты такимъ-же образомъ. Для морфина разведенная азотная кислота должна быть предпочтительна концентрированной, но еще лучше употреблять нѣсколько зернышекъ порошкообразной селитры. Хлорноватистокислыя и хлорноватокислыя соли, а также хлорная вода дѣйствуютъ сходно съ азотной кислотой. Полуторнохлористое желѣзо окрашиваетъ растворъ, нагрѣтый до 150° , сначала въ темнокрасный цвѣтъ, затѣмъ въ фиолетовый и, наконецъ, въ грязноватозеленый. *Наркотинъ* (лучше всего брать растворъ, нагрѣтый до 150° и снова охлажденный) даетъ красное окрашиваніе, тотчасъ-же переходящее въ бурое, затѣмъ въ свѣтложелтое и, наконецъ, въ желто-красноватое. Съ хлорноватистокислымъ натромъ онъ становится яркочернымъ, съ полуторнохлористымъ желѣзомъ — фиолетовымъ и затѣмъ на продолжительное время — вишневокраснымъ. *Кодеинъ* даетъ синеватый растворъ, дѣлающійся затѣмъ вишневокраснымъ, кровавокраснымъ и, наконецъ, оранжевымъ; растворъ, нагрѣтый до 150° и по охлажденіи сѣшанный съ азотной кислотой, становится кровавокраснымъ. *Папаверинъ* даетъ растворъ, являющійся въ теченіи нѣкотораго времени яркофиолетовымъ, затѣмъ оранжевымъ и, наконецъ, грязноватожелтымъ. *Тебаинъ* даетъ желтый растворъ, дѣлающійся оранжевымъ, а затѣмъ вскорѣ — свѣтложелтымъ. Полуторнохлористое желѣзо не измѣняетъ его. *Нарцeinъ* даетъ желтый растворъ, являющійся временно фиолетовымъ, затѣмъ быстро переходящій въ розовый и, наконецъ, въ безцвѣтный. *Никотинъ* и *конинъ* остаются неизмѣненными. *Кольхицинъ* даетъ желтый растворъ, переходящій въ красивый фиолетовокрасный, затѣмъ въ снѣгій и, наконецъ, въ орѣховый. *Соланинъ* и *дигиталинъ* даютъ блѣдножелтые растворы. *Дельфининъ* дѣлается болѣе свѣтлымъ, *беберинъ* не подвергается дальнѣйшимъ измѣненіямъ. *Пиментинъ* относится также, какъ морфинъ и карбофидлинъ. Нѣкоторые безазотистые глюкозиды тоже подвергаются характеристическимъ измѣненіямъ отъ концентрированной азотной кислоты. Такъ, напримѣръ, *сирингинъ* и *лигустринъ* даютъ съ ней, по Кромayerу, синіе растворы.

h) Для *дигиталина* характеристично то, что сѣрнокислый растворъ его, приходящій въ соприкосновеніе подъ стекляннымъ колоколомъ съ *парами брома*, окрашивается красивымъ фиолетовокраснымъ цвѣтомъ. Отношенія другихъ алкалоидныхъ веществъ при тѣхъ-же условіяхъ таковы: *спиритинъ* и *бруцинъ* получаютъ по краямъ бурое окрашиваніе, а чрезъ 24 часа — желтоватобурое; *хининъ* и *цинхонинъ* окрашиваются по краямъ въ желтоватый цвѣтъ; *кофеинъ* — въ оранжевый. *Теоброминъ* остается неизмѣненнымъ. *Берберинъ* и *атропинъ* получаютъ по краямъ красивое желтое окрашиваніе. *Аконитинъ* — постепенно появляющееся краснобурое окрашиваніе, а чрезъ 24 часа — бурое. *Вератринъ* сохраняетъ великолѣпное вишнево-красное окрашиваніе, доходящее до фиолетоваго, даже въ теченіи 24 часовъ. *Морфинъ* вскорѣ обезцвѣчивается. *Наркотинъ* получаетъ постепенно буроватое, затѣмъ вишнево-красное окрашиваніе. *Кодеинъ* сначала безцвѣтенъ, чрезъ 24 часа становится снѣжнымъ. *Папаверинъ* обезцвѣчивается, затѣмъ по краямъ становится буроватымъ. *Тебаинъ* становится кровавокраснымъ, позднѣе оранжевымъ. *Нарцeinъ*, *никотинъ* и *конинъ* — безцвѣтными. *Кольхицинъ* — бурымъ, по краямъ

оранжевымъ; *солянинъ*—бурымъ; *дигиталисъ* и *дигиталисъ*—фиолетовымъ. *Дельфиниъ* окрашивается свѣтлымъ кроваво-краснымъ цвѣтомъ, позднее—бурымъ. *Беберинъ*—грязисвѣтокраснымъ цвѣтомъ и остается таковымъ въ теченіи первыхъ 24 часовъ.

Окрашиванія эти удаются гораздо лучше, изъ что обратилъ вниманіе Отто, если къ раствору алкалоида въ концентрированной сѣрной кислотѣ постепенно прибавлять *бромовой воды* ⁴⁾. Растворъ *дигиталина* является прекраснымъ свѣтлопурпуровымъ и постепенно обезцвѣчивается только въ теченіи сутокъ. При *вератринѣ* въ свѣжеприготовленномъ растворѣ послѣдняго отъ прибавленія (по каплямъ) приблизительно такого-же объема бромовой воды тотчасъ-же появляется пурпуровый цвѣтъ. При *солянинѣ* и *кодеинѣ* съ прибавленія такого-же объема бромовой воды замѣчаютъ появленіе красныхъ полосокъ. Жидкость долгое время остается красноватой и при сояннѣ становится, наконецъ, мутной отъ выделяющихся бурыхъ хлопьевъ. *Дельфиниъ* даетъ красную смѣсь, быстро блѣднѣющую; *бруцинъ* даетъ ту-же реакцію, какъ и съ азотной кислотой. *Аконитинъ*, *колыцинъ*, *наркотинъ*, *морфинъ* и *тебанинъ* не даютъ никакихъ замѣтныхъ явленій. Растворъ *нарцеина* въ сѣрной кислотѣ обезцвѣчивается отъ прибавленія бромовой воды. *Физостигминъ*, растворенный въ сѣрной кислотѣ, принимаетъ съ бромовой водой краснобурое, весьма постоянное окрашиваніе. Если, наоборотъ, влить сѣрноокислый растворъ по каплямъ въ бромовую воду, то происходитъ чистожелтый осадокъ.

1) Некоторые изъ растворовъ алкалоидовъ въ концентрированной сѣрной кислотѣ (см. въ пунктѣ а), сохраняемые въ теченіи 15—18 часовъ, замѣчательнымъ образомъ измѣняются при *смѣшиваніи съ водою* (съ 4 объемами).

Я укажу здѣсь на слѣдующія реакціи. Становятся *бѣлыми* растворы кубебина, аконитина, кодеина, папаверина и тебанина. Растворъ *ниперина* становится бурымъ. Растворъ *берберина* выделяетъ желтые хлопья. Растворъ *наркотина*—свѣтлокрасно-бурымъ. Растворъ *нарцеина*—грязноватымъ свѣтлолиловымъ. Растворъ *дельфинина*—грязноватымъ свѣтлорозовымъ.

Остается неизмѣненнымъ окрашиваніе растворовъ *бруцина* и *колыцина*.

Эти водные жидкости при *нейтрализаціи амміакомъ* измѣняются. Растворъ *бруцина* становится краснымъ, при пересыщеніи—красовато-желтымъ. *Ниперинъ* выделяетъ бурые хлопья. *Берберинъ*—тоже; хлопья растворяются въ избыткѣ амміака. *Аконитинъ* обезцвѣчивается. *Вератринъ* выделяетъ бурые хлопья, растворяющіеся въ избыткѣ съ желтымъ окрашиваніемъ раствора. *Морфинъ* становится бурымъ, при пересыщеніи—желтымъ. *Наркотинъ* отвоится, какъ берберинъ. *Тебанинъ* становится мутнымъ, при пересыщеніи—желтымъ. *Нарцеинъ* даетъ желтовато-бурые хлопья, растворимые въ избыткѣ съ желтымъ окрашиваніемъ. *Колыцинъ* становится бурымъ, при пересыщеніи краснобурымъ. *Солянинъ* и *дельфининъ* обезцвѣчиваются.

Болѣе точныя данныя относительно чувствительности упомянутыхъ здѣсь реакцій я сообщу при описаніи отдѣльныхъ алкалоидовъ.

Уже изъ сказаннаго въ предыдущихъ §§ относительно отдѣленія алкалоидовъ видно, какъ разнообразно отношеніе свободныхъ алкалоидовъ къ *растворяющимъ средствамъ* и насколько можно пользоваться этими особенностями для раздѣленія нѣсколькихъ различныхъ алкалоидовъ. Здѣсь я желаю

⁴⁾ Я беру вмѣсто этой воды растворъ бромоватокислой и бромистой соли, получаемый введеніемъ брома въ калийный щелокъ (1 : 8).

указать на то, что и там, гдѣ нѣсколько такихъ веществъ должны быть отдѣлены вмѣстѣ, раздѣленіе это возможно. Представимъ себѣ, напримѣръ, такой случай, что амловымъ алкоголемъ безъ употребленія бензина изолированы были стрихнина и морфинъ вмѣстѣ; тогда первый изъ названныхъ алкалоидовъ могъ бы быть извлеченъ изъ смѣси нагрѣтымъ бензиномъ. При изолированіи смѣси стрихнина и брудина послѣдній могъ бы быть почти совершенно извлеченъ абсолютнымъ алкоголемъ; изъ смѣси цинхопина и хинина послѣдній можетъ быть извлеченъ эфиромъ. Изъ смѣси морфина и нарцеина теплая вода извлекаетъ бы, но Кубин, послѣдній. Изъ смѣси наркотина, кодеина, папаверина и тебавина, кодеинъ извлекается холоднымъ амловымъ алкоголемъ; оба послѣдніе алкалоида водой, слегка подкисленной уксусной кислотой (на 10 куб. сант. воды не болѣе 15—20 капель уксусной кислоты), тогда какъ наркотинъ не извлекается названными жидкостями.

Весьма важно также отношеніе алкалоидовъ, выдѣляемыхъ изъ растворовъ ихъ солей болѣе сильными основными соединеніями, къ избытку этихъ основаній. Нѣкоторые алкалоиды, трудно растворимые въ водѣ, сначала выдѣляются изъ растворовъ болѣе сильными основаніями, затѣмъ снова растворяются отъ избытка осаждающаго средства. Такъ, наприм., бѣдые кали и бѣдкій натръ осаждаютъ морфинъ изъ растворовъ его солей, но снова растворяютъ его, будучи употреблены въ избытокъ. Точно также амміакъ отпосителъ изъ морфину; растворъ его въ этомъ реактивѣ при стояніи на воздухѣ испаряетъ амміакъ, и тогда алкалоидъ снова выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ. Совершенно выдѣляется изъ растворовъ калийнымъ щелокомъ, наприм., наркотинъ. Нѣкоторые алкалоиды осаждаются также изъ кислыхъ растворовъ кислотами углекислыми щелочами (наркотинъ и др.). Другіе остаются въ растворѣ при употребленіи этихъ веществъ (наприм. стрихнина)—очевидно, потому, что образуется растворимая нѣйтральная или кислая углекислая соль. Болѣею частью растворы углекислыхъ солей разлагаются долговременнымъ нагреваніемъ, такъ что алкалоидъ постепенно выдѣляется. Нисенъ основалъ на этомъ отдѣлятельный способъ для стрихнина (§ 167).

Фрезениусъ на основаніи различнаго отношенія отдѣльныхъ алкалоидовъ (и солицина) къ осаждающимъ средствамъ установилъ систематическій ходъ анализа для открытія алкалоидовъ, относительно котораго я отсылаю читателя къ подлинному сочиненію ¹⁾

Кледтискій ²⁾ также далъ подобный способъ, съ которымъ, однако, я не могу вполне согласиться по различнымъ причинамъ.

Неоднократно старался воспользоваться для распознаванія алкалоидовъ ихъ физическими особенностями. Такъ, наприм., Бушарда уже нѣсколько лѣтъ назадъ обратилъ вниманіе на различныя отношенія растворовъ алкалоидовъ къ *поляризованному свѣту* (Annal. de Phys. et de Chim., sér. 3, т. 9, стр. 213). Но мы должны признаться, что при тѣхъ малыхъ количествахъ этихъ ядовъ, которыми мы болѣею частью можемъ располагать при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ, довольно трудно найти такой путь, при которомъ можно бы воспользоваться упомянутыми свѣтовыми реакціями. И работа Бюинье ³⁾ о томъ-же предметѣ даетъ мало пригоднаго для нашей цѣли. Болѣе

¹⁾ См. Anleit. zur qualif. Analyse, 1866, 12 изд.

²⁾ Mittheil. a. d. Geb. der rein. u. angew. Chemie, Wien, 1865. Далѣе, Бруннеръ въ Arch. f. Pharm., 1873, т. 2 (3 сер.), стр. 348.

³⁾ Journal de pharm. et de chim., т. 20, стр. 252.

успѣха въ будущемъ можно ожидать отъ изслѣдованія нѣкоторыхъ осадковъ алкалоидовъ въ поляризованномъ свѣтѣ, — взглядъ, который я разделяю съ Гельвигомъ.

Флуоресценція растворовъ свойственна слишкомъ небольшому числу алкалоидовъ, чтобы ей можно было придать болѣе общее значеніе. Ея можно, наприм., воспользоваться для отличія хинина и хинидина отъ цинхонина. Весьма рѣзко она выражается, говорить, въ растворахъ Гессевого хлорогенина.

Въ недавнее время Гельвигъ указалъ (1. с.) на *возгоняемость* многихъ алкалоидовъ и описалъ формы возгоновъ, а также микроскопическія свойства нѣкоторыхъ алкалоидныхъ соединений.

Хотя съ одной стороны нельзя не сознаться, что результаты, полученные Гельвигомъ, далеко еще неудовлетворительны, но съ другой стороны въ способъ этомъ открывается новый путь, на которомъ можно ожидать существенныхъ успѣховъ для судебной химіи. Гельвигъ сообщаетъ о возгоняемости слѣдующихъ алкалоидовъ. Въ опытахъ его были возгоняемы вератринъ и солянинъ, морфинъ, стрихнинъ и бруцинъ, атропинъ и аконитинъ. Изъ возгоновъ оба первые съ самаго начала являются кристаллическими; возгоны морфина, стрихнина и бруцина зернисты; возгоны двухъ послѣднихъ получаются въ капельной формѣ. Отъ прикосновенія съ водою возгоны морфина, стрихнина и атропина становятся кристаллическими; отъ прикосновенія съ аммиакомъ дѣлаются таковыми возгоны морфина и стрихнина. Разведенныя кислоты: соляная, азотная и серная тотчасъ-же превращаютъ возгоны морфина и стрихнина въ кристаллическія соли, что въ возгонахъ бруцина, атропина, аконитина и солянина совершается только чрезъ нѣкоторое время. Разведенный растворъ хромовой кислоты превращаетъ въ кристаллическія соли возгоны стрихнина и бруцина (по моимъ наблюденіямъ также и нарцеина). Уже ранѣе была извѣстна способность возгоняться кофеина, теоброминъ, цинхонинъ и др. ¹⁾

Наконецъ, здѣсь должно обратить вниманіе на *кристаллизацию* алкалоидовъ. Довольно значительное число ихъ отличается большою склонностью къ кристаллизаци. Но форма кристаллизаціи обнаруживаетъ иногда значительныя различія, смотря по тѣмъ условіямъ, при которыхъ произошло выдѣленіе алкалоидовъ; на формы кристалловъ вліяетъ, наприм., свойство растворяющаго средства и т. д. Именно этими наблюденіями и облегчается распознаваніе отдѣльныхъ алкалоидовъ, что мы вскорѣ подтвердимъ примѣрами при послѣдующемъ изложеніи. Заслуга указанія на эти отношенія принадлежитъ Гельвигу ²⁾.

¹⁾ Микросублимація алкалоидовъ въ послѣдніе годы неоднократно была предметомъ изслѣдованія. Здѣсь я укажу, какъ на особенно важныя, на слѣдующія работы: Гюн, Pharm. Journ. and Trans., т. 8, стр. 718; т. 9, стр. 40, 38, 106, 195 и 370. — Ваддингтонъ, Ibid., т. 9, стр. 266 и 409. — Стоддартъ, Ibid., стр. 173. — Бреди, Ibid., стр. 234. — Эльвудъ, Ibid., т. 10, стр. 152. — Седжвикъ, Brit. Rev., т. 81, стр. 262. Та точка зрѣнія, съ которой должно смотреть на это дѣло, указана уже мною въ предисловіи. И въ первомъ изданіи этой книги я не игнорировалъ этого вопроса, какъ это утверждаетъ Келеръ въ своемъ рефератѣ (Zeitschr. f. ges. Naturwissenschaft.), чему доказательствомъ служатъ страница VI предисловія и стран. 242 текста.

²⁾ Послѣ того, какъ уже ранѣе его Гюннефельдъ (Chem. d. Rechtspflege, Berlin, 1823), Андерсонъ (Pharm. Centralbl. f. 1848, стр. 591), Тейлоръ (On Poisons), Гюн, (Principles of forensic medicine), Брианъ и Шодэ (Médecine légale, Paris, 1858) и другіе

§ 160. Относительно *глюкозидовъ*, изъ которыхъ довольно много упоминаются въ этомъ отдѣлѣ, также должно указать на нѣкоторые ихъ особенности, опредѣляющія ихъ общій характеръ.

Прежде всего должно указать на свойство этихъ тѣлъ распадаться подъ вліяніемъ ферментовъ, кислотъ или оснований, и притомъ такъ, что *между продуктами распадація оссида находится и сахаръ*. Для большинства ихъ распадація этого легко удастся достигнуть при кипяченіи ихъ въ теченіи нѣкотораго времени съ очень разведенной сѣрной кислотой (4—8%). Для нѣкоторыхъ должна быть употребляема болѣе концентрированная кислота или же кислота въ спиртномъ растворѣ; для немногихъ необходимы щелочные растворы.

Такъ какъ всѣ эти тѣла даютъ сахаръ, какъ продуктъ распадація, то при нѣкоторыхъ реакціяхъ, наприм., при извѣстной Петтенкоферовской пробѣ на желчныя кислоты, они могутъ замѣнять сахаръ. Поэтому красное окрашиваніе, пастующее съ желтоокислымъ латромъ и сѣрной кислотой, можетъ быть счтано реакціей на *цвѣтную группу*, особенно при *глюкозидахъ*, которые не принимаютъ краснаго цвѣта отъ одной сѣрной кислоты. Г. Бруннеръ предлагаетъ эту реакцію въ особенности для дагиталина, но добавляетъ при этомъ, что она удастся также съ амандаллиномъ, салициномъ, флорипиномъ, кверцитриномъ, эскудиномъ, глициризиномъ, но не удастся съ пикротокиномъ, коххициномъ, атропиномъ, дельфининомъ и аконитиномъ.

Кромѣ того, большинство упомянутыхъ здѣсь глюкозидовъ способно къ кристаллизациі. Относительно растворимости ихъ въ различныхъ веществахъ нельзя сказать ничего общаго.

§ 161. Возвратимся теперь къ задачѣ, начатой нами въ § 158 и попытаемся на основаніи приведенныхъ фактовъ построить систематическій ходъ для распознаванія ядовъ, извлекаемыхъ взбалтываніемъ съ различными жидкостями. При этомъ должно твердо имѣть въ виду, что мы тогда только имѣемъ поводъ продолжать весь этотъ анализъ, если не имѣемъ возможности предполагать присутствіе какихъ-либо опредѣленныхъ веществъ. Относительно спеціальныхъ способовъ отдѣленія одного только или нѣсколькихъ алкалоидовъ и т. д. мы ссылаемся на сказанное ниже въ соответственныхъ главахъ.

I. Извлекаютъ объектъ, какъ сказано выше, водой, содержащей сѣрную кислоту, при температурѣ 40°—50° и притомъ отъ 2 до 3 разъ; процѣживаютъ каждую вытяжку черезъ нѣсколько часовъ, хорошо выжимаютъ остатки, затѣмъ смѣшиваютъ вмѣстѣ полученныя вытяжки. Если остатокъ долженъ быть затѣмъ под-

пытались воспользоваться микроскопическими свойствами алкалоидовъ и отдѣльных въ соединений для судебной химіи. Дальнѣйшей и весьма обстоятельной работой, со многими рисунками, мы обязаны Эрарту. См. N. Jahrb. f. Pharm., т. 25, стр. 429, 493 и 283; т. 26, стр. 9 и 129.

вергнуть перегонкѣ, то послѣ процѣживанія его необходимо нѣсколько разъ промыть водою. Такая обработка въ случаѣ удержанія означенной степени кислотности не можетъ вредить при большинствѣ алкалоидовъ. Только солянинъ, колюхицинъ, тебанинъ и нѣкоторые глюкозиды —буде пужно имѣть въ виду эти вещества—могутъ разлагаться при этихъ условіяхъ. Если можно ожидать названныя вещества, то вымачиваніе лучше производить при обыкновенной температурѣ и съ прибавленіемъ уксусной кислоты. Впрочемъ, я убѣдился, что, по крайней мѣрѣ, для большинства алкалоидовъ, а также для колюхицина, дигиталина и т. д., нагреваніе даже и до 100° не можетъ оказывать никакихъ вредныхъ вліяній, если только не прибавлять значительнаго избытка сѣрпой кислоты. Берберинъ, хотя и легче растворяется въ чистой водѣ, чѣмъ въ подкисленной, но при томъ значительномъ количествѣ жидкости, которая при этомъ употребляется, во всякомъ случаѣ вполне переходитъ въ растворъ. Пиперинъ весьма трудно растворимъ даже и въ подкисленной водѣ. Часть его можетъ остаться въ нерастворимомъ остаткѣ и въ немъ можетъ быть найдена впоследствии ¹⁾).

II. Полученныя вытяжки выпариваютъ до начала сиропообразной консистенціи ²⁾, смѣшиваютъ остатокъ съ 3—4-тымъ объемомъ алкоголя, вымачиваютъ въ теченіи 24 часовъ при температурѣ 30°, затѣмъ сильно охлаждають жидкость и отфильтровываютъ выделившіяся при этомъ постороннія вещества. Остатокъ на фильтрѣ промываютъ спиртомъ въ 70% по Тр.

III. По отогнаніи отъ фильтрата алкоголя водный остатокъ выливается въ достаточно большую стеклянку, охлаждается, если

¹⁾ При изслѣдованіи крови часто гораздо лучше сначала высушить кровь, измельчить ее въ порошокъ и затѣмъ извлекать водою, содержащей сѣрную кислоту (см. «Beiträge zur gerichtl. Chemie»). Только тамъ, гдѣ ожидаемъ встрѣтить такъ называемые летучіе алкалоиды, способъ этотъ непригоденъ.

Продѣживаніе при обработкѣ невысушенной крови, а также нервной и мозговой тканей нерѣдко можетъ представить значительныя трудности. Тогда вмѣсто процѣживанія можно растереть объектъ въ ступкѣ и такимъ образомъ равномерно распределить его въ жидкости и послѣ вымачиванія смѣси тотчасъ-же прибавить къ ней въ 3—6 разъ болѣе объемъ алкоголя.

²⁾ Въ случаяхъ, гдѣ могутъ быть предполагаемы солянинъ, тебанинъ и легко разлагаемыя вещества (глюкозиды и т. д.), лучше не производить выпариванія вытяжекъ.

нужно, разводится небольшимъ количествомъ воды и фильтруется. Затѣмъ въ кислотѣ же состояніи онъ извлекается при обыкновенной температурѣ свѣженереганиннымъ петролевымъ эфиромъ при сильномъ и частомъ взбалтываніи. Послѣ раздѣленія обѣихъ жидкостей петролевый эфиръ удаляется. Онъ содержитъ нѣкоторыя примѣси (красящія вещества и т. д.), которыя этимъ путемъ могутъ быть удалены. Кромѣ того, онъ можетъ содержать еще неудаленные перегонкой эфирныя масла, карболовую кислоту, пикриновую кислоту и т. д., а также *типеринъ*. Взбалтываніе съ петролевымъ эфиромъ повторяется до тѣхъ поръ, пока онъ что-либо извлекаетъ, и при этомъ извлекающія порціи выпариваются на нѣсколькихъ часовыхъ стеклышкахъ.

Остатокъ отъ выпариванія *петролевой вытяжки* изъ кислаго раствора можетъ быть:

- 1) *кристаллическ.* 2) *аморфенъ.* 3) *жидокъ и сильно пахучъ.*

- а) Онъ желтоватъ и труд-а) Онъ твердъ.
но летучъ. а) Съ концентрированной эфирныя масла, фено-
а) Кристаллы растворяют-сѣрной кислотой даетъ *ловин* кислота и т. д.
ся при обливаніи кон- сразу фиолетовый рас. (§§ 46 и 62).
центрированной сѣрной творъ, затѣмъ зеленова-
кислотой въ свѣтло-жел- то-синій:
тую, затѣмъ бурюю и *составная часть чер-*
зеленовато-бурюю жид- *ной чемерицы* (§ 223,
кость: *выпуска*).
типеринъ (§ 195). б) Растворъ желтаго цвѣ-
б) Растворъ въ сѣрной та, который постепенно
кислотѣ остается жел- переходитъ въ фиолетово-
тымъ; цѣпистый калий красный и затѣмъ въ
и калиевый щелокъ ок- рыжевато-бурый:
рашиваютъ его при на- *составная часть ако-*
грѣваніи въ кроваво- *нита и продуктъ раз-*
красный цвѣтъ¹⁾; *ложенія аконитина*
*пикриновой кислоты*¹⁾ (§ 216).
(§ 596). в) Онъ мягокъ, имѣетъ
б) Онъ безцвѣтенъ, легко острый вкусъ и произво-
летучъ и сильно пахучъ: дитъ красноту на кожѣ:
калфора и сладный капсицинъ (§ 376).
съ ней вещества (§ 48).

Такимъ образомъ можно надѣяться, что вещества, означенныя въ пунктахъ 1. б), 2) и 3), постепенно выдѣлятся вполне, тогда какъ нельзя того-же ожидать относительно *типерина* и *пикриновой кислоты*.

IV. Затѣмъ водная жидкость такимъ-же образомъ взбалтывается съ бензиномъ, и отдѣленный бензинъ выпаривается. Если

¹⁾ Точно также желтая анлиновая краска и стрихниновая кислота (см. § 285) получаютъ съ цѣпистымъ калиемъ и калиевымъ щелокомъ бурое окрашиваніе.

остатокъ отъ выпариванія представляетъ признаки присутствія какаго-либо алкалоида, особенно *коффеина*, то водную жидкость нѣсколько разъ обрабатываютъ новыми порціями бензина до тѣхъ поръ, пока проба послѣдней бензинной вытяжки не дастъ при выпариваніи никакого замѣтнаго остатка. Бензиновые вытяжки сливаются вмѣстѣ, промываются одинъ разъ взбалтываніемъ съ перегнанной водою ¹⁾, снова отдѣляются, фильтруются; отъ фильтрата большая часть бензина отгоняется, а оставшая жидкость распределяется на нѣсколькихъ часовыхъ стеклышкахъ и выпаривается. Должно позаботиться о томъ, чтобы, если чрезъ фильтръ пройдетъ нѣсколько капель водной жидкости, то послѣдняя не подвергалась бы выпариванію вмѣстѣ съ бензинной вытяжкой.

Остатокъ отъ выпариванія можетъ содержать: *коффеинъ*, *коллециинъ*, *кубебинъ*, *дигиталинъ*, *кантаридинъ*, *коллоцинтинъ*, *элатеринъ*, *каріофиллинъ*, *абсинтинъ*, *каскариллинъ*, *популинъ*, *сантонинъ* и т. д., а также слѣды *вератрина*, *дельфинина*, *физостигмина* и *берберина*.

Послѣ предварительной обработки петролевымъ эфиромъ могутъ еще оставаться части пиперина и пикриновой кислоты.

Остатокъ бензинной вытяжки изъ кислаго раствора можетъ быть:

1) *кристаллическій*.

2) *аморфный*.

а) Хорошо сформированные безцвѣтные кристаллы.

а) Безцвѣтные или блѣдно-желтые остатки.

α) Сѣрная кислота растворяетъ нити-видные кристаллы въ безцвѣтную жидкость; выпариваніе съ хлорной водою оставляетъ остатокъ, дающій съ амміакомъ мурексидовую реакцію: *коффеинъ* (§ 192).

α) Сѣрная кислота даетъ опалѣ-желтый растворъ, который затѣмъ становится краснымъ. Реактивъ Фрѣде не окрашиваетъ его въ фиолетовый цвѣтъ:

элатеринъ (§ 326).

β) Сѣрная кислота не окрашиваетъ ромбическихъ кристалловъ. Вещество это, будучи растворено въ маслѣ и помещено на кожу, образуетъ на ней пузыри:

β) Сѣрная кислота даетъ красный растворъ. Реактивъ Фрѣде окрашиваетъ его въ фиолетово-красный цвѣтъ. Дубильная кислота не даетъ осадка:

кантаридинъ (§ 312).

популинъ (§ 194, выноска).

¹⁾ Эта и получаемая затѣмъ промывная воды приравниваются къ водной вытяжкѣ. Если послѣдняя получить вслѣдствіе того слишкомъ значительный объемъ, то выпариваніемъ на водной банѣ она снова концентрируется. Если такая концентрація является необходимой, когда жидкость (позднѣе) стала уже щелочною, то щелочная реакція устраняется прибавленіемъ небольшого количества кислоты и затѣмъ, по достиженіи надлежащей концентраціи, снова восстанавливается прибавленіемъ амміака.

- γ) Сѣрная кислота сначала не окрашиваетъ чешуйчатыхъ кристалловъ; они только медленно краснѣютъ. Они не вызываютъ на кожѣ образованія пузырей. Теплый алкогольный калийный щелокъ даетъ временное красноватое окрашиваніе:
сантонинъ (§ 309).
- δ) Сѣрная кислота растворяетъ шаровидные комки съ желтооранжевымъ цвѣтомъ, и растворъ этотъ временно окрашивается азотной кислотой въ фіолетовый цвѣтъ;
каріофиллинъ (§§ 326 и 235).
- ε) Сѣрная кислота окрашиваетъ кристаллы почти въ черный цвѣтъ, тогда какъ сама получаетъ красивое красное окрашиваніе:
кубебинъ (§ 196).
- б) Кристаллы отъ блѣдно чисто-желтаго цвѣта:
α) *пиперинъ* (см. III б. 1. а. α).
β) *пикриновая кислота* (ib. β).
Калийный щелокъ растворяетъ кристаллы съ пурпуровымъ цвѣтомъ.
алоэтинъ (§ 332).
- в) Большею частью только неясственные безцвѣтные кристаллы.
α) Сѣрная кислота даетъ зеленовато-бурый растворъ; бромъ окрашиваетъ этотъ растворъ въ красный цвѣтъ, переходящій при разведеніи водою снова въ зеленый. Вещество это замедляетъ дѣятельность сердца лягушки:
опиаталинъ (§ 192).
- β) Сѣрная кислота даетъ оранжевый растворъ, затѣмъ бурый и, наконецъ, красно-фіолетовый. Азотная кислота даетъ желтый растворъ, а вода выделяетъ изъ этого раствора студенистое вещество. Сѣрная кислота и бромъ не даютъ краснаго окрашиванія:
граміолинъ (§ 302).
- γ) Сѣрная кислота даетъ красно-бурый растворъ. Бромъ вызываетъ иногда въ этомъ растворѣ появленіе красно-фіолетовыхъ полосокъ. На лягушку вещество это не дѣйствуетъ:
каскариллинъ (§ 326).
- δ) Большею частью только неясственные желтые кристаллы. Сѣрная кислота даетъ амміяково-зеленый растворъ. Спиртный растворъ даетъ съ іодистымъ калиемъ безцвѣтный съ зеленоватымъ отливомъ осадокъ:
берберинъ (§ 197).
- γ) Сѣрная кислота даетъ яркочерный растворъ. Реактивъ Фрѣде окрашиваетъ его въ красивый синевато-красный цвѣтъ. Дубильная кислота даетъ желтовато-бѣлый осадокъ:
коллоцидинъ (§ 326).
- δ) Сѣрная кислота окрашиваетъ постепенно красивымъ краснымъ цвѣтомъ, тогда какъ дубильная кислота не даетъ осадка:
составная часть испанскаго перца (§§ 326 и 235).
- б) Чисто желтые остатки.
α) Сѣрная кислота даетъ желтый растворъ, который отъ прибавленія азотной кислоты становится зеленымъ, затѣмъ быстро переходитъ въ синий и фіолетовый цвѣтъ:
колыцинъ (§ 275).
- β) Сѣрная кислота даетъ растворъ съ выдѣленіемъ фіолетоваго порошка. Калийный щелокъ даетъ красное окрашиваніе. Сѣрнистый аммоній окрашиваетъ жидкость въ фіолетовый цвѣтъ, а при нагреваніи въ вишнево-синій.
хризалиновая кислота (§§ 600 и 286).
- в) Зеленосиній, горькій остатокъ, растворяющійся въ концентрированной сѣрной кислотѣ съ бурнымъ окрашиваніемъ, а въ реактивъ Фрѣде сначала также съ бурнымъ, затѣмъ переходящимъ съ краевъ въ зеленое синофіолетовое и, наконецъ, фіолетовое окрашиваніе:
составныя части полыни и между ними абсинтинъ (§ 326).
Кромѣ того, *квассинъ, меніантинъ, эриколинъ, дафнинъ, кинцинъ* и др. соединенія, о которыхъ будетъ сказано въ прибавленіи (§ 331).

И съ помощію безпипа при большей части веществъ тоже не-
легко удастся достигнуть совершеннаго очищенія воднаго раствора.

V. Затѣмъ переходятъ къ взбалтыванію воднаго раствора съ хлороформомъ.

Въ хлороформъ переходятъ преимущественно слѣдующія вещества: теоброминъ, нарценинъ, напаверинъ, цинхонинъ, жервинъ, далѣе пикртоксинъ, сирингинъ, дигиталинъ, геллеборейнъ, конваллямаринъ, сапонинъ, сенегинъ, смилацинъ. Накопецъ, въ него переходятъ также оставаемые бензиномъ вещества, названныя въ пунктѣ IV, а также слѣды бруцина, наркотина, физостигмина, вератрина и дельфинина. Выпариваніе хлороформной вытяжки совершается при обыкновенной температурѣ на 4—5 часовыхъ стеклышкахъ.

Остатокъ хлороформной вытяжки изъ кислаго раствора бываетъ:

1) *болѣе или менѣе яственно кристаллическій.*

2) *аморфный.*

- a) Въ сѣрной кислотѣ растворъ онъ дѣйствуетъ на іодо-іодистый калий, какъ алкалоидъ.
 α) Сѣрная кислота даетъ безцвѣтный растворъ, а хлоръ-аммиакъ не даетъ мурексидовой реакціи:
цинхонинъ (§ 185).
 β) Сѣрная кислота даетъ безцвѣтный растворъ. Хлоръ-аммиакъ даетъ, какъ и съ кофеиномъ, мурексидовую реакцію:
теоброминъ ¹⁾ (§ 193).
 γ) Сѣрная кислота на холоду не окрашиваетъ раствора, но при нагреваніи онъ становится сине-фіолетовымъ:
напаверинъ (§ 242).
 δ) Сѣрная кислота даетъ уже на холоду синий растворъ:
неизвѣстные примѣсы некоторыхъ предложенныхъ сортовъ напаверина (§ 242).
 ε) Сѣрная кислота даетъ сначала сѣровато-бурый растворъ, который по истеченіи около 24 часовъ становится кроваво-краснымъ. Іодная вода окрашиваетъ его въ синий цвѣтъ:
нарценинъ (§ 274).
 b) Не реагируетъ, какъ алкалоидъ:
 α) Сѣрная кислота даетъ желтый растворъ. Сухой остатокъ, будучи смѣшанъ съ селитрой, затѣмъ смоченъ сѣрной кислотой и, наконецъ, обработанъ рѣдкимъ патроннымъ щелокомъ,
- a) Въ уксуснокисломъ растворѣ онъ дѣйствуетъ замедляющимъ образомъ на дѣятельность лягушечьяго сердца или производитъ мѣстную анестезію.
 aa) Не производитъ мѣстной анестезіи.
 α) Сѣрная кислота даетъ красно-бурый растворъ. Бромъ окрашиваетъ растворъ въ красивый пурпуровый цвѣтъ; вода превращаетъ его въ зеленый. Соляная кислота даетъ зеленовато-бурый растворъ:
дигиталинъ (§ 290).
 β) Сѣрная кислота даетъ желтый растворъ, переходящій затѣмъ въ бурокрасный, который отъ прибавленія воды становится фіолетовымъ. Соляная кислота даетъ при нагреваніи красный растворъ:
конваллямаринъ (§ 296).
 bb) Производитъ мѣстную анестезію.
 α) Сѣрная кислота даетъ бурый растворъ. Отъ прибавленія воды растворъ становится фіолетовымъ и затѣмъ можетъ быть разведенъ даже 2 объемами воды, не утрачивая своего окрашиванія:
сапонинъ (§ 299).
 β) Сѣрная кислота даетъ желтый растворъ. Отношеніе раствора къ прибавленію воды тоже, что и въ предыдущемъ пунктѣ. Дѣйствуетъ слабѣе предыдущаго и оставляетъ

¹⁾ Но только тогда, когда въ бензиновой вытяжкѣ не содержалось кофеина. Если же въ послѣдней находился кофеинъ, то можно воспользоваться трудной растворимостью теобромина въ водѣ для отличія его отъ кофеина.

окрашивается въ кирпично-красный цвѣтъ:

пикротоксинъ (§ 303).

β) Сѣрная кислота даетъ красивый красный растворъ. Вещество дѣйствуетъ замедляющимъ образомъ на сердечную дѣятельность лягушки:

геллеборинъ (§§ 233, прим. и 298).

послѣ выпариванія хлороформнаго раствора желтый остатокъ:

сенегинъ (§ 300).

γ) Сѣрная кислота даетъ бурый растворъ, переходящій съ небольшимъ количествомъ воды въ красный. Дѣйствуетъ очень слабо:

сниглацинъ (§ 301).

се) Сѣрная кислота даетъ грязновато-красный растворъ. Соляная кислота даетъ на холоду буроваго-красный растворъ, переходящій при кипяченіи въ бурый:

составныя части чемерицы, между ними главнымъ образомъ эсеринъ (§ 219, вынос.).

б) Не оказываетъ никакого дѣйствія и окрашивается сѣрной кислотой въ синій цвѣтъ, реактивомъ Фрѣде — въ темный вишнево-красный. Соляная кислота даетъ красный растворъ, который при кипяченіи становится безцвѣтнымъ:

сирингинъ (§ 222).

VI. Еще разъ повторяютъ взбалтываніе водной жидкости съ петролевымъ эфиромъ, чтобы удалить остатки хлороформа. Затѣмъ пересыщаютъ жидкость амміакомъ.

Хотя я и наблюдалъ, что водные растворы аконитина и эметина подвергаются отчасти разложенію подъ вліяніемъ свободнаго амміака, но контрольные опыты доказываютъ, что даже съ весьма малыми количествами аконитина и эметина, получаемыми изъ амміачнаго раствора, могутъ быть произведены совершенно удовлетворительныя реакціи.

VII. Взбалтываютъ амміачную водную жидкость съ петролевымъ эфиромъ.

Прежде я совѣтовалъ производить взбалтываніе съ петролевымъ эфиромъ при температурѣ около 40° и затѣмъ, по возможности, скоро отдѣлять петролевый эфиръ, пока онъ еще тепелъ. Это дѣлалось для того, чтобы перевести въ эту жидкость, между прочимъ, также стрихнинъ, бруцинъ, эметинъ, хининъ, вератриинъ и т. д. Съ тѣхъ поръ я убѣдился, что совершеннаго извлеченія петролевымъ эфиромъ не можетъ быть достигнуто или только съ большимъ трудомъ, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ онъ даже совершенно не приноситъ пользы, и потому я отказался отъ употребленія его съ этою цѣлью. Поэтому, такъ какъ употребленіе петролеваго эфира для летучихъ алкалоидовъ не можетъ быть

избѣгнуто, а совѣтую взбалтывать съ нимъ жидкость на холоду и затѣмъ неслишкомъ торопиться удаленіемъ петролевой вытяжки. Тогда въ него переходятъ только небольшія количества алкалоидовъ, твердыхъ при обыкновенной температурѣ, каковы, напримѣръ стрихнинъ и т. д. За то послѣдніе остаются въ водной жидкости для дальнѣйшей обработки бензиномъ.

Имѣя въ виду летучіе алкалоиды, должно сначала выпарить на двухъ часовыхъ стеклышкахъ только часть петролевой вытяжки и при томъ къ одной изъ порцій должно прибавить крѣпкой соляной кислоты, другую же оставить безъ всякой прибавки. Лишь только петролевый эфиръ улетучится, замѣчаютъ, оставляетъ ли первая порція кристаллы или же аморфный остатокъ, и оставляетъ ли вторая пахучую жидкую массу, которая указывала бы на присутствіе летучихъ алкалоидовъ. Если же на обоихъ часовыхъ стеклахъ остается неимѣющая запаха, плотная масса, то можно заключить объ отсутствіи летучихъ алкалоидовъ и о присутствіи твердыхъ, каковы: стрихнинъ, эметинъ, вератринъ и т. д.

Остатокъ отъ выпариванія петролевой вытяжки изъ амміачнаго раствора бываетъ:

- | | | |
|---|--|--|
| 1) <i>твердый и кристаллическій.</i> | 2) <i>твердый и аморфный.</i> | 3) <i>Жидкій и пахучій.</i> |
| а) Кристаллы трудно летучи. | а) Самая чистая сѣрная кислота даетъ почти безцвѣтный растворъ; содержащая же примѣсъ азотной даетъ растворъ красный, быстро переходящій въ оранжевый: <i>бруцинъ</i> (§ 173). | а) Будучи смоченъ на часовомъ стеклышкѣ соляной кислотой, онъ составляетъ кристаллы. |
| aa) Сѣрная кислота даетъ безцвѣтный растворъ. | б) Сѣрная кислота даетъ желтый растворъ, переходящій въ темно-красный: <i>вератринъ</i> (§ 219). | aa) Растворъ ихъ не осаждается хлористой платиной. |
| а) Хромовокислосое кали временно окрашиваетъ этотъ растворъ въ синий цвѣтъ, затѣмъ въ красный: <i>стрихнинъ</i> (§ 170). | γ) Сѣрная кислота даетъ буровато-зеленый растворъ. Реактивъ Фрѣде красный, скоро переходящій въ зеленый: <i>эметинъ</i> (§ 201). | а) Кристаллы солянокислаго соединенія дѣйствуютъ на поляризованный свѣтъ и болѣею частью имѣютъ форму иглъ и призмъ: <i>конинъ</i> и <i>метиконинъ</i> (§§ 257 и 258). |
| б) Хромовокислосое кали не окрашиваетъ его въ синий цвѣтъ. Съ хлорной водой и амміакомъ вещество это даетъ далохинъ: <i>хининъ</i> ¹⁾ (§ 182). | | б) Кристаллы имѣютъ форму кубовъ или тетраэдровъ: <i>алкалоидъ стручкового перца</i> (§ 268). |
| б) Сѣрная кислота даетъ желтый растворъ, постепенно принимающій красное темно-красное окрашивание: <i>сибаомалинъ</i> (§ 223). | | bb) Растворъ солянокислаго алкалоида осаждается хлористой платиной: <i>саррацининъ</i> (§ 266). |
| с) Кристаллы легко летучи: <i>кониоринъ</i> (§ 257). | | |

¹⁾ Кристаллизация не всегда явственно выражена.

3) Жидкий и пахучий.

- б) Остаток солянокислого алкалоида аморфенъ или только при дальнѣйшемъ разложеніи становится кристаллическимъ.
- aa) Разведенный водный растворъ его осаждается хлористой платиной.
- а) Соляно-кислая соль, по возможности, быстро обработанная реактивомъ Фрэде, даетъ минуты черезъ 2 темно-фіолетовый растворъ, постепенно блѣднѣющій:
лобелинъ (§ 261).
- б) Солянокислая соль пахнетъ никотиномъ и съ реактивомъ Фрэде получаетъ желтоватый цвѣтъ, который только чрезъ 24 часа переходитъ въ блѣднокрасноватый:
никотинъ (§ 255).
- γ) Солянокислая соль не имѣетъ запаха; и свободное основаніе имѣетъ только слабый запахъ, подобный запаху анилина:
спартейнъ (§ 262).
- bb) Вещество не осаждается изъ разведеннаго раствора хлористой платиной.
- а) Растворъ его въ петролевомъ эфирѣ не даетъ съ растворомъ пикриновой кислоты въ томъ-же эфирѣ никакой мути, но при выпариваніи оставляетъ кристаллы (большую частью трехгороннія пластинки):
триметиламинъ (§§ 29 и 263).
- б) Растворъ его въ петролевомъ эфирѣ, будучи обработанъ такимъ образомъ, только при выпариваніи даетъ кристаллизацию. Съ растворомъ хлорной извести вещество даетъ синюю жидкость; такую-же жидкость она даетъ съ разведенной сѣрной кислотой и двуххромокислымъ кали:
анилинъ (§ 269).
- γ) Алкалоидъ не имѣетъ запаха триметиламина и не окрашивается хлорной известью или сѣрной кислотой съ двуххромокислымъ кали:
летучій алкалоидъ испанскаго перца (§ 268, выноф.).

VIII. Амміачный водный растворъ взбалтывается съ бензиномъ.

Въ большинствѣ случаевъ петролевый эфиръ, бензинъ и хлороформъ легче отдѣляются отъ кислой жидкости, чѣмъ отъ амміачной. Въ особенности бензинъ и хлороформъ представляютъ при этомъ иногда значительныя трудности, — обстоятельство, которое, можетъ быть, будетъ удерживать нѣкоторыхъ изслѣдователей отъ употребленія этого способа. Однако, я могу утверждать, что при своихъ изслѣдованіяхъ никогда не встрѣтилъ жидкости, при которой мнѣ не удалось бы произвести совершеннаго раздѣленія бензина и воды. Если располагающійся сверху слой бензина является въ началѣ совершенно студенистымъ и эмульсированнымъ, то, на сколько возможно, я удаляю находящуюся подъ нимъ воду посредствомъ пипетки, примѣшиваю къ бензину нѣсколько капель абсолютнаго алкоголя и помѣщаю его на фильтр. Обыкновенно при этомъ сначала профильтровывается только вода; когда же значительное количество ея уже стечетъ, то наступаетъ моментъ, когда изъ находящагося на фильтрѣ студня при

помѣшиваніи выдѣляется совершенно прозрачный жидкій бензинъ, легко проходящій черезъ фильтру. Повторяя время отъ времени помѣшиваніе студня, мы замѣтимъ, что послѣдній уменьшится, наконецъ, до *minimum'a*, и совершенно прозрачный бензипъ профильтруется. Фильтратъ я собираю бѣльшею частью въ бюретку, снабженную стеклиннымъ краномъ, изъ которой я въ заключеніе спускаю воду, прошедшую вмѣстѣ съ прозрачнымъ бензиномъ, и такимъ образомъ раздѣляю обѣ жидкости.

Бензиномъ извлекаются слѣдующіе изъ важнѣйшихъ алкалоидовъ: стрихнинъ, метильстрихнинъ, этильстрихнинъ, бруцинъ, эметинъ, хининъ, хинидинъ, цинхонинъ, атропинъ, гіосціаминъ, физостигминъ, аконитинъ, непалинъ, алкалоидъ *aconiti lycoctopi*, аконеллинъ, напеллинъ, дельфининъ, вератринъ, сабатринъ, сабадиллинъ, кодеинъ, тебаинъ и наркотинъ.

Остатокъ отъ выпариванія бензиновой вытяжки изъ алкалоиднаго раствора бываетъ:

1) бѣльшею частію кристаллическ.

2) бѣльшею частію аморфенъ.

а) Сѣрная кислота даетъ безцвѣтнй растворъ, который не окрашивается ни при стояннй жидкости, ни отъ прибавленія азотной кислоты.

а) Самая чистая сѣрная кислота даетъ растворъ безцвѣтнй или блѣдно-красноватый, или желтоватый.

aa) Дѣйствуя на кошку, онъ вызываетъ расширеніе зрачковъ.

α) Растворъ тотчасъ-же окрашивается азотной кислотой въ красный цвѣтъ, быстро переходящій затѣмъ въ оранжевый:

бруцинъ (§ 173).

α) Хлористая платина не даетъ осадка въ водномъ растворѣ. Растворъ въ сѣрной кислотѣ издаетъ при нагреваніи своеобразный запахъ:

β) Растворъ постепенно становится буроваго-краснымъ. Съ растворомъ хлорной извести вещество получаетъ красный цвѣтъ. Дѣйствуетъ на зрачекъ суживающимъ образомъ:

физостигминъ (§ 224).

β) Хлористая платина, употребленная въ необходимомъ количествѣ, даетъ осадокъ:

гіосціаминъ (§ 209).

bb) не вызываетъ расширенія зрачковъ.

б) Чистая сѣрная кислота даетъ желтый растворъ, получающій затѣмъ красивый красный цвѣтъ (при дельфининѣ окрашиваніе наступаетъ быстрое и при томъ въ бѣльше вишнево-красный цвѣтъ).

α) Растворъ въ сѣрной кислотѣ получаетъ съ двухромокислымъ кали синее окрашиваніе.

α) Растворъ въ соляной кислотѣ становится при нагреваніи краснымъ.

aa) Дѣйствуя на лягушку вызываетъ столбнякъ:

стрихнинъ (§ 170).

ββ) Дѣйствуя на лягушку, замедляетъ дыханіе:

этилъ и эметил-стрихнинъ (§ 170).

β) Сѣрная кислота и двухромокислосъ кали не окрашиваютъ его въ синий цвѣтъ.

aa) Дѣйствуя на лягушку, вызываетъ флоту, въ бѣльшихъ дозахъ производитъ столбнякъ:

вератринъ (§ 219).

ββ) Почти не оказываетъ никакого дѣйствія на лягушку:

сабатринъ (§ 223).

- αα) Стрнокислый водный раствор флуоресцирует и дает реакцию даллеохина:
хининъ и хинидинъ (§§ 182 и 184). (последній еще труднѣе растворимъ въ петролевомъ эфирѣ, чѣмъ хининъ),
ββ) Растворъ не флуоресцируетъ:
цинхонинъ (§ 185).
- б) Стрная кислота даетъ растворъ въ началѣ безцвѣтный, затѣмъ при стояннн получающій розовый или фиолетово-синеваый цвѣтъ; прибавленіе азотной кислоты даетъ кроваво-красное или буроватое окрашиваніе.
α) Растворъ въ разведенной стрной кислотѣ при нагреваннн постепенно становится темнымъ кроваво-краснымъ, а по охлажденнн даетъ съ азотной кислотой фиолетовое окрашиваніе. Въ водномъ стрнокисломъ растворѣ амміакъ производитъ осадокъ:
наркотинъ (§ 237).
β) Растворъ въ разведенной стрной кислотѣ при нагреваннн получаетъ болѣею частью красивое синее окрашиваніе ²⁾. Избытокъ амміака не даетъ осадка изъ разведеннаго воднаго раствора:
кодеинъ (§ 239).
- с) Стрная кислота даетъ желтый растворъ.
α) При стояннн растворъ остается желтымъ.
акколиктинъ (§ 245).
β) Онъ получаетъ великолѣпный красный цвѣтъ:
сабадиллинъ (§ 223).
- д) Стрная кислота сразу даетъ темный краснобурый растворъ:
тебаинъ (§ 243).
- е) Стрная кислота даетъ сразу синій растворъ:
спутники папаверина (§ 242).
- β) Растворъ въ соляной кислотѣ при нагреваннн не становится краснымъ:
дельфининъ ¹⁾ (§ 250).
- с) Чистая стрная кислота даетъ желтый растворъ, переходящій затѣмъ въ краснобурый и затѣмъ постепенно въ фиолетово-красный.
α) Вещество это дѣйствуетъ на лягушку даже и въ малыхъ дозахъ парализующимъ образомъ; иногда у кошекъ вызываетъ расширеніе зрачковъ; трудно растворимо въ эфирѣ:
исоплинъ (§ 245).
β) Дѣйствіе его гораздо слабѣе, болѣею частью оно не расширяетъ зрачковъ и чрезвычайно легко растворимо въ эфирѣ:
аконитинъ (§ 214).
γ) Дѣйствуетъ весьма слабо, не расширяетъ зрачковъ и трудно растворимо въ эфирѣ:
напеллинъ (§ 215).
- д) Стрная кислота даетъ растворъ, имѣющій окрашиваніе отъ темно-зеленаго до бураго и переходящее уже черезъ нѣсколько секундъ въ красивое кроваво-красное:
алкалоидное вещество аconiti lycoctoni (§ 215).
- е) Стрная кислота даетъ бурозеленый растворъ. Реактивъ Фрѣде—красный, быстро переходящій въ зеленый:
эметинъ (§ 201).

IX. Взабалтываніемъ амміачнаго воднаго раствора съ хлороформомъ извлекаютъ остатки цинхонина и папаверина, нар-

¹⁾ По крайней мѣрѣ то, что мы принимаемъ до сихъ поръ за дельфининъ, дѣйствуетъ такимъ образомъ. Можетъ быть, впрочемъ, что чистый дельфининъ даетъ только бурый растворъ въ стрной кислотѣ, и что красивое окрашиваніе обуславливается примѣсью стафизагрина. Последній относительно способа дѣйствія представляетъ только количественныя стиличія отъ дельфинина.

²⁾ Иногда только зеленоватобурое окрашиваніе.

цены и незначительныя количества морфина, а также алкалоидную составную часть чистотѣла ¹⁾).

Остатокъ отъ выпариванія хлороформной вытяжки изъ амміачнаго раствора распознается слѣдующимъ образомъ:

- a) Сѣрная кислота растворяетъ его на холоду въ безцвѣтную жидкость.
 - aa) Растворъ мало окрашивается и при нагреваніи.
 - a) Будучи снова охлажденъ, онъ окрашивается азотной кислотой въ сине-фіолетовый цвѣтъ. Полуторно-хлористое желѣзо окрашиваетъ вещество въ синій цвѣтъ; реактивъ Фрѣде растворяетъ его сразу, окрашиваясь въ фіолетовый цвѣтъ:
морфинъ (§ 232).
 - б) Онъ не окрашивается и азотной кислотой; вещество индифферентно и относительно полуторно-хлористаго желѣза:
циклонинъ (§ 185).
 - bb) Растворъ при нагреванія становится сине-фіолетовымъ:
папаверинъ (§ 242).
- b) Сѣрная кислота даетъ сѣровато-бурый растворъ, получающій при стояніи кроваво-красное окрашиваніе:
нарцисинъ (§ 244).
- c) Сѣрная кислота даетъ сине-фіолетовый растворъ:
алкалоидная составная часть чистотѣла (§ 248, выводка).

Х. Взбалтываніе амміачной водной жидкости съ амиловымъ спиртомъ. При этомъ, кромѣ морфина и соляпина, а также и салицина, должно имѣть въ виду остатки конваллямарина, сапонина, сенегина и нарцеина.

Остатокъ отъ амилноалкогольной вытяжки, полученной изъ амміачнаго раствора, распознается слѣдующимъ образомъ:

- a) Сѣрная кислота даетъ на холоду безцвѣтный растворъ:
морфинъ (см. выше).
- b) Сѣрная кислота даетъ свѣтло-желтовато-красноватый растворъ, переходящій въ буроватый. Тонкая вода окрашиваетъ его въ темно-бурый цвѣтъ. Спиртовый растворъ является студенистымъ:
соляпинъ (§ 280).
- c) Сѣрная кислота даетъ сѣровато-бурый растворъ, переходящій въ кроваво-красный:
нарцисинъ (см. выше).
- d) Сѣрная кислота даетъ желтый растворъ, переходящій затѣмъ въ буровато-красный; прибавленіе воды дѣлаетъ его фіолетовымъ.

¹⁾ См. Pharm. Ztschr. f. Russl., Jg. 6, стр. 71.

- α) Соляная кислота при нагревании дает красный раствор. Остановка сердца в систолѣ:
конвалларинъ (§ 296, выноска);
- β) Соляная кислота болѣею частью не окрашиваетъ:
салицинъ (ibid.).
- γ) Тоже, что и в предыдущемъ случаѣ, только съ болѣе слабымъ дѣйствіемъ:
сенегинъ (тоже см. выше).
- ε) Сѣрная кислота даетъ сразу чисто красный растворъ. При нагревании съ сѣрной кислотой и двухромовокислымъ кали развивается запахъ салициловой кислоты:
салицинъ (§ 194, выноска).

XI. Выпариваніе полной жидкости до-суха съ порошкообразнымъ стекломъ, извлеченіе растертаго остатка хлороформомъ.

Остатокъ отъ выпариванія первой хлороформной вытяжки дѣйствуетъ замедляющимъ образомъ на дыханіе лягушки; остатокъ отъ второй и третьей вытяжекъ окрашивается сѣрной кислотой и двухромовокислымъ кали въ синій цвѣтъ, переходящій затѣмъ въ постоянный красный. Другая часть этихъ остатковъ окрашивается при нагревании съ разведенной сѣрной кислотой въ красный цвѣтъ:

кураринъ (§ 177).

Въ предыдущемъ я изложилъ общій ходъ работъ, котораго должно бы придерживаться при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ на относящіяся сюда яды. Всякій, понимающій дѣло, замѣтитъ, что я старался съ возможно меньшей тратой матеріала и при помощи немногихъ реактивовъ дать возможность вывести заключеніе о присутствіи или отсутствіи значительнаго числа веществъ. Будущее покажетъ, найдетъ ли этотъ путь одобреніе и у другихъ изслѣдователей. Я убѣжденъ, что съ наступленіемъ лучшихъ временъ примѣненіе этихъ способовъ будетъ обусловливаться только крайней необходимостью, равно какъ убѣжденъ и въ томъ, что, не смотря на значительное число веществъ, которыхъ они касаются, способы эти тѣмъ не менѣе не даютъ вѣрнаго ручательства противъ всевозможныхъ случайностей ¹⁾.

§ 162. Если при изслѣдованіи на алкалоиды или горькія вещества будетъ найдено одно изъ нихъ, то часть его должна быть представлена, какъ *corpus delicti*.

¹⁾ См. также Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 294.

§ 163. *Количественное определение* выдѣленного яда, какъ бы ни было оно желательно, въ большинствѣ случаевъ не можетъ быть произведено. Такъ какъ мы или получаемъ слишкомъ незначительное количество яда, или не имѣемъ еще точныхъ способовъ для такихъ опредѣленій. Тамъ, гдѣ отъ количественнаго опредѣленія можно еще ожидать какого-либо успѣха, я буду на это указывать съ означеніемъ также и пригоднаго способа. Если мы увѣрены, что при отдѣленіи алкалоида изъ взвѣшеннаго количества объекта избѣгли, по возможности, всѣхъ источниковъ ошибокъ, то, конечно, можемъ приблизительно опредѣлить количество выдѣленного алкалоида взвѣшиваніемъ и отмѣтить результатъ послѣдняго въ протоколѣ.

Характеристическія свойства важнѣйшихъ алкалоидныхъ веществъ.

Алкалоиды челибухи: стрихнина и бруцина.

§ 164. Алкалоиды эти составляютъ важнѣйшія дѣйствующія начала различныхъ лѣкарственныхъ веществъ изъ семейства *strychnae* и нѣкоторыхъ получаемыхъ изъ нихъ препаратовъ. Изъ веществъ, особенно легко доступныхъ публикѣ и отличающихся содержаніемъ этихъ алкалоидовъ, прежде всего должно назвать сѣмена растенія *strychnos nux vomica* L. (челибуха, рвотный орѣхъ, *nuses vomicae*), въ которыхъ содержаніе стрихнина и бруцина опредѣлено мною ¹⁾ въ 1,167 и въ 1,121%. Далѣе, сюда должно отнести кору того-же растенія (ложная *cortex angusturae*), въ которой, впрочемъ, при 2,4% бруцина содержатся только небольшія количества стрихнина; бобы св. *Ignatii* (Бергъ) (*fabae St. Ignatii*), въ которыхъ я нашелъ 1,39% алкалоида и при томъ большею частью стрихнина; дерево *strychnos colubrina* L. (*lignum colubrinum*); кора корня отъ *strychnos Tieuté* Лешепе и приготовленный изъ нея (японскій) стрѣльный ядъ ²⁾ (*upas Tieuté*). Стрихнинъ былъ находимъ и въ другихъ

¹⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 4, стр. 233.

²⁾ Въ которомъ Манкофъ считаетъ содержаніе алкалоида равнымъ 60—62%, Wiener med. Wochenschr., 1862, n° 30 и 31 (тамже находится описаніе отравленія этимъ стрѣльнымъ ядомъ).

стрѣльныхъ ядахъ ¹⁾). Изъ фармацевтическихъ препаратовъ, дѣйствующихъ вѣдствие содержанія стрихнина или бруцина, должно главнымъ образомъ называть приготовляемые изъ сѣмянъ челибухи: *linctura nucum vomicaum*, *extractum spirituosum* и *aquosum n. v.* ²⁾). Впрочемъ, въ медицинѣ употребляются и *чистые алкалоиды*, находящіеся и въ торговлѣ, а также и нѣкоторыя ихъ соли, а именно: *уксуснокислая, азотнокислая и серно-кислая соли стрихнина*. Для техническихъ цѣлей употребляется только стрихнинъ и то преимущественно только какъ ядъ для крысъ, волковъ и т. д. По причинѣ сильно горькаго его вкуса пытались, особенно въ Англіи, употреблять стрихнинъ для приданія горькаго вкуса пиву; такая прибавка можетъ быть иногда открыта и въ настоящее время, особенно въ лондонскомъ портерѣ.

Вообще въ новѣйшее время не рѣдко встрѣчаются отравленія стрихниномъ. Одинъ бруцинъ никогда еще не былъ употребленъ съ цѣлю произвести отравленіе. Его гораздо слабѣйшее дѣйствіе дѣлаетъ его весьма мало пригоднымъ для этой цѣли.

Хотя Денуа ³⁾ нашелъ въ сѣменахъ челибухи еще и третій алкалоидъ игазуринъ и хотя Шютценбергеръ ⁴⁾ раздѣлялъ бруцинъ на 9, а стрихнинъ на 3 различныхъ алкалоида ⁵⁾, но я полагаю, что здѣсь тѣмъ менѣе должно входить въ разборъ этихъ мнѣній, что различныя видоизмѣненія бруцина и стрихнина въ важнѣйшихъ своихъ реакціяхъ согласуются съ продажными алкалоидами. Йоргенсенъ осматриваетъ ихъ существованіе.

§ 165. Стрихнинъ можетъ быть названъ однимъ изъ страшнѣйшихъ извѣстныхъ намъ ядовъ. Уже весьма малыхъ пріемовъ его достаточно, чтобы въ короткое время произвести смерть, и

¹⁾ Такъ напримѣръ въ ядѣ аказга. См. N. Repert. f. Pharm., т. 17, стр. 367.

²⁾ О содержаніи алкалоидовъ въ этихъ веществахъ см. у Майера въ Chem. Centrbl., т. 10, стр. 320. Одинъ изъ моихъ учениковъ О. Лотъ нашелъ въ упомянутой здѣсь настойкѣ 0,122% стрихнина и 0,09% бруцина, а въ *linctura angusturae spiritalis* около 0,4% алкалоида (около $\frac{1}{2}$ этого количества составляетъ стрихнинъ). Другой изъ моихъ учениковъ Э. Блосфельдъ нашелъ въ *extractum nucum vomicaum spirituosum* 6,4% стрихнина и 0,9% бруцина, въ *extractum n. v. aquosum* 4,3% алкалоидовъ.

³⁾ Neues Jahrb. f. Pharm., т. 25, стр. 202.

⁴⁾ Compt. rend., т. 46, стр. 1234.

⁵⁾ Compt. rend., т. 47, стр. 79 и 235.

при томъ все равно, будетъ ли онъ дѣйствовать со стороны кишечнаго канала, или же будетъ введенъ въ подкожную клетчатку, или въ кровь. Относительно способа *дѣйствія* его извѣстно мало положительнаго. *Твердо установлено* только то, что онъ быстро переходитъ изъ кишечнаго канала, а также и то, что по крайней мѣрѣ часть его выводится изъ тѣла съ мочою ¹⁾. Мои изслѣдованія объ этомъ предметѣ заставляютъ предполагать, что стрихнинъ очень быстро выходитъ изъ крови и задерживается печенью, откуда уже весьма медленно снова поступаетъ въ систему обращенія соковъ и удаляется изъ тѣла мочою. Нельзя ручаться за то, чтобы, по крайней мѣрѣ у собакъ и кошекъ, даже если смерть наступаетъ вскорѣ послѣ введенія яда, можно было найти его въ крови или въ богатыхъ ею органахъ (исключая печень). При опытахъ, произведенныхъ подъ моимъ руководствомъ, П. Мазингъ получалъ то положительныя, то отрицательныя результаты, не находя никакого основанія для объясненія этихъ различій. При многодневномъ употребленіи возможно большихъ приѣмовъ мы не могли найти стрихнина въ мочѣ собакъ въ теченіи первыхъ дней, позднѣе же, если даже введеніе яда прекращалось, въ выдѣленіи этомъ въ теченіи нѣсколькихъ дней можно было находить опредѣленные количества яда. Въ печени ядъ былъ находимъ даже въ тѣхъ случаяхъ, когда животное жило нѣсколько дней послѣ введенія яда. Наши наблюденія согласуются съ результатами, полученными прежде

¹⁾ Если при изслѣдованіяхъ ядъ не всегда можетъ быть найденъ, то, конечно, часто виною тому можетъ быть способъ, избранный для отдѣленія яда, иногда же и то обстоятельство, что изслѣдованію подвергаютъ мочу, выдѣленную или слишкомъ рано или слишкомъ поздно. Съ этимъ именно упрекомъ я долженъ обратиться къ работѣ Клодта (см. Virchow's Arch. f. path. Anat., т. 35, стр. 369). Клодта освобождалъ изслѣдованныя жидкости (кровь, мочу, водныя вытяжки тканей), если это было нужно, пагрѣваніемъ отъ бѣловыхъ веществъ, осаждалъ свинцовымъ уксусомъ постороннія вещества, освобождалъ фильтратъ сѣроводородомъ отъ свинца и затѣмъ выпаривалъ его. Остатокъ былъ растворяемъ, пересыщался амміакомъ, избалтывался по прошествіи 24 часовъ съ двойнымъ объемомъ хлороформа, послѣ чего отдѣленный хлороформъ выпаривался. Этотъ второй остатокъ растворялся въ водѣ, подкисленной азотной кислотой; стрихнинъ осаждался двуххромовымъ кали и осадокъ по его кристаллической формѣ и по реакціи съ сѣрною кислотой былъ признаваемъ за стрихнинъ. Онъ могъ пайти въ 650 куб. сант. мочи только $\frac{1}{20}$ и не болѣе $\frac{1}{40}$ грана стрихнина, что, очевидно, говоритъ за малую чувствительность его способа.

Гуземапомъ. Поэтому я могу настоятельно совѣтовать производить изслѣдованіе печени тамъ, гдѣ предполагается отравленіе стрихниномъ. Извѣстно также, что Герапатъ находилъ ядъ въ печени, въ крови, въ сердцѣ и въ мочѣ. Въ молоко отравленныхъ животныхъ опредѣленіе это также удавалось. При изслѣдованіи всего мозга мы не могли найти стрихнина. Ге ¹⁾, судя по его предварительному сообщенію, находилъ стрихнинъ въ нѣкоторыхъ частяхъ центральной нервной системы, наприм., въ Вароліевомъ мосту, въ продолговатомъ мозгу и т. д.; тоже самое удавалось и мнѣ впоследствии ²⁾, какъ на человѣкѣ, такъ и на животныхъ.

При отравленіяхъ стрихниномъ кошекъ и собакъ, смерть которыхъ наступала, приблизительно, чрезъ полчаса, мы могли прослѣдить ядъ во всей верхней половинѣ тонкой кишки.

При отравленіи подкожнымъ впрыскиваніемъ уксуснокислаго стрихнина, быстро окончивавшемся смертію, мы иногда не могли найти яда ни въ печени, ни въ крови. Это заслуживаетъ тѣмъ большаго вниманія, что, какъ уже сказано выше, стрихнинъ можетъ быть считаемъ главной составной частью нѣкоторыхъ (азіатскихъ) стрѣльныхъ ядовъ.

Изъ признаковъ, наступающихъ вслѣдъ за употребленіемъ большихъ примовъ стрихнина, тетаническія судороги, распространяющіяся преимущественно на произвольныя мышцы, говорятъ за пораженіе нервной системы. Въ дѣйствительности замѣтныхъ измѣненій въ этихъ частяхъ послѣ смерти не было найдено; вообще, кромѣ переполненія кровью праваго сердца, большихъ сосудовъ, легкихъ, мозговыхъ оболочекъ и спиннаго мозга и кромѣ быстрого наступленія посмертнаго окоченѣнія (своего собственнаго также и умирающимъ отъ холеры), имѣется весьма мало данныхъ, которыя указывали бы при вскрытіи на отравленіе стрихниномъ. Бруцинъ вообще дѣйствуетъ сходно съ стрихниномъ, но гораздо слабѣе. См. объ этомъ недавнюю работу Або

¹⁾ Med. Centralbl. f. 1866.

²⁾ Beitr. z. gerichtl. Chem. См. также Мазинъ, Beitr. z. gerichtl. Chem., Nachweis des Strychnins und Veratrins. Диссерт., Дерптъ, 1868; далѣ Пан-деръ, Beitr. z. gerichtl. Chem., Nachweis des Brucina etc., Диссертація, Дерптъ, 1871.

(Ueber den Einfluss des Brucins auf d. thierischen Organ., Inaug.-Diss. Марбургъ, 1864). При отравленіи бруциномъ изслѣдуютъ тѣ-же органы трупа, какъ и при стрихнинѣ.

§ 166. *Отдѣленіе стрихнина* при отравленіи можетъ быть произведено, какъ по сообщенному выше способу Стаса, такъ и по способу Эрдмана-Узляра. Въ первомъ случаѣ должно имѣть въ виду, что стрихнинъ, особенно когда онъ переходитъ изъ аморфнаго видоизмѣненія въ кристаллическое, не очень легко растворимъ въ эфирѣ, и что поэтому должны быть употреблены значительныя количества эфиръ, если желаемъ быть увѣренными въ томъ, что получили весь стрихнинъ. Я въ особенностя рекомендую для отдѣленія стрихнина бензинъ. По предложенному мною выше способу мы могли открывать 0,00015 грм. стрихнина въ 10—12 унціяхъ мочи; позднѣе мнѣ удавалось открывать даже гораздо меньшія количества. Впрочемъ, весьма хорошо также употреблять и хлороформъ; петролевый эфиръ мало растворяетъ, но онъ пригоденъ для того, чтобы выдѣлить извѣстное число другихъ алкалоидовъ, также растворимыхъ въ хлороформѣ, бензинѣ, амиловомъ алкоголѣ и эфирѣ.

§ 167. Янсень ¹⁾ предложилъ видоизмѣненіе способа Стаса, примѣненное для стрихнина. Оно состоитъ въ слѣдующемъ. Измельченный объектъ обрабатывается двойнымъ объемомъ крѣпкого алкоголя и двумя граммами виннокаменной кислоты (на какое количество объекта?) и настаивается при 70°Ц. Охлажденная вытяжка фильтруется, фильтратъ нѣсколько сгущается при низкой температурѣ и затѣмъ отфильтровывается отъ выдѣлившихся во время выпариванія жирныхъ и слизистыхъ веществъ, и, наконецъ, жидкость выпаривается почти до-суха (при этомъ можно бы съ выгодой прибавлять немного порошкообразнаго стекла). Остатокъ обрабатывается безводнымъ алкоголемъ, настаивается съ нимъ 24 часа, затѣмъ фильтруется и фильтратъ выпаривается. Остающаяся масса смѣшивается съ 25—30 куб. сантим. перегнанной воды, обрабатывается 2 граммами самого мелкаго углекислаго натра, и если при этомъ произойдетъ выдѣленіе постороннихъ веществъ, то жидкость быстро профильтро-

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 4, стр. 48.

вывается. Стрихнинъ остается въ растворѣ въ присутствіи свободной углекислоты, но при нагреваніи фильтрата, по мѣрѣ того, какъ послѣдняя улетучивается, онъ выдѣляется изъ раствора. Тогда процѣживаютъ жидкость черезъ фильтръ изъ шведской бумаги, растворяютъ остатокъ на фильтрѣ въ разведенной сѣрной кислотѣ (1 : 200), нѣйтрализуютъ процѣженную жидкость углекислымъ кали и взбалтываютъ съ 6-нымъ количествомъ ээира. Съ остаткомъ отъ выпариванія ээирной вытяжки продѣлываютъ дальнѣйшія реакціи. Я сравнивалъ этотъ способъ съ моимъ, но ни въ качественномъ, ни въ количественномъ отношеніи не могъ получить болѣе удовлетворительныхъ результатовъ, чѣмъ при употребленіи моего способа ¹⁾.

§ 168. Изъ другихъ способовъ для отдѣленія стрихнина должно назвать также способъ Грэма и Гофмана ²⁾. Назначенный первоначально для отысканія стрихнина въ пивѣ, онъ былъ впоследствии примѣненъ Макадамомъ ³⁾ и другими и для отдѣленія, какъ этого, такъ и другихъ ядовъ, изъ труповъ. Настаиваютъ подлежащую изслѣдованію нѣйтральную или слабокислую жидкость (если имѣются плотныя вещества или смѣси жидкихъ и твердыхъ тѣлъ, то вымачиваніе должно производить въ водѣ съ прибавленіемъ щавелевой кислоты; затѣмъ жидкость процѣживается, кипятится, снова процѣживается и фильтратъ уже подвергается дальнѣйшей обработкѣ) съ животнымъ углемъ (на 1 литръ жидкости 30 граммъ угля) въ теченіи 12—24 часовъ и при томъ часто взбалтываютъ ее. Затѣмъ жидкость фильтруютъ, дважды промываютъ уголь водою, затѣмъ смываютъ его съ фильтры 90% спиртомъ (120—130 куб. сантм.) въ колбу, кипятятъ послѣдній въ теченіи полчаса, при чемъ, вставивъ въ пробку,

¹⁾ См. объ этомъ Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 3, стр. 83.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., т. 83, стр. 39. Необходимый для выполненія этого способа уголь получаютъ изъ крови, которую высушиваютъ и обугливаютъ при возможно низкой температурѣ. Затѣмъ измельченную обугленную массу извлекаютъ сначала горячей водою, потомъ укрѣпно концентрированной горячей соляной кислотой и, наконецъ, снова водою, высушиваютъ и въ заключеніе нагреваютъ массу въ герметически закрытомъ тиглѣ до темно-красно-кашлянаго жара. Порошокъ въ горячемъ видѣ долженъ быть помѣщенъ въ ступку съ хорошою пробкою и долженъ быть сохраняемъ постоянно хорошо закупореннымъ.

³⁾ Pharmaceutical Journ. and Trans., т. 16, стр. 120, 160.

закрывающую колбу, длинную стеклянную трубку, дают возможность испаряющемуся спирту снова ступаться и стекать обратно. Затѣмъ жидкость фильтруютъ кипящею, отгоняютъ отъ фильтра алкоголь, прибавляютъ къ водному остатку калийного щелока до щелочной реакціи и избалтываютъ съ эфиромъ. По выпариваніи послѣдняго, стрихнинъ остается столь чистымъ, что можетъ быть пригоденъ для дальнѣйшихъ испытаній. Какъ извѣстно, способъ этотъ основывается на томъ, что алкалоидъ и его соли поглощаются изъ воднаго раствора животнымъ углемъ и выдѣляются послѣднимъ въ горячій спиртъ. Хотя я и допускаю, что способъ этотъ можетъ давать удовлетворительные результаты при изслѣдованіи на стрихнинъ, но не думаю, чтобъ онъ былъ на столько же пригоденъ для большаго числа другихъ алкалоидовъ. Кромѣ того, нельзя отрицать, что, смотря по тому, содержитъ ли жидкость, обрабатываемая животнымъ углемъ, большее или меньшее количество постороннихъ веществъ (особенно свободныхъ кислотъ), а равно и по тому, полученъ ли уголь при высшей или при низшей температурѣ, поглощеніе послѣднимъ стрихнина бываетъ неодинаково. По всѣмъ этимъ основаніямъ я не могу рекомендовать этого способа, особенно для лицъ малоопытныхъ.

§ 169. Всѣ тѣ способы, при которыхъ стрихнинъ и другіе алкалоиды осаждаются помощію гидрата окиси свинца, основной уксуснокислой окиси свинца, сулемы и другихъ соединений тяжелыхъ металловъ, я тоже считаю плохими.

§ 170. Если мы тѣмъ или другимъ способомъ выдѣлили алкалоидъ, то ближайшій вопросъ заключается въ томъ, *какимъ образомъ можно доказать, что это есть действительно стрихнинъ?* При разрѣшеніи этого вопроса, кромѣ описанныхъ выше отношеній стрихнина къ главнымъ реактивамъ на цѣлую группу, должно обратить особенное вниманіе на слѣдующія его свойства:

Стрихнинъ кристаллизуется легко изъ спиртныхъ и эфирныхъ растворовъ, а также изъ растворовъ въ амиловомъ alcoholѣ, хлороформѣ, петролевомъ эфирѣ или бензинѣ, въ различныхъ формахъ ромбической системы, большею частью въ четырехстороннихъ призмахъ съ разнообразными заостреніями. Онъ бѣлъ, на воздухѣ постояненъ. Вода растворяетъ его мало (по Пеллетье, данная котораго приблизительно занимаютъ среднюю между числами другихъ

авторов, одна часть стрихнина ¹⁾ растворима въ 6667 частяхъ холодной и въ 2500 чч. кипящей воды). Присутствіе свободнаго амміака, будто бы столь же мало увеличиваетъ растворимость въ водѣ, какъ и присутствіе небольшого количества ѣдкаго кали. Въ абсолютномъ алкоголѣ Меркь нашель стрихнинъ нерастворимымъ; спиртъ съ уд. вѣс. 0,936 растворяетъ, по Мерку, на холоду 0,413% стрихнина; спиртъ уд. в. 0,863, по Виттгейну, растворяетъ на холоду 0,833%, а при температурѣ кипѣнія 10%; спиртъ уд. в. 0,815 растворяетъ, по моимъ опытамъ, при обыкновенной температурѣ 0,936%. Продажный эфиръ растворяетъ, по моимъ опытамъ, при обыкновенной температурѣ 0,08% стрихнина; въ абсолютномъ же эфирѣ послѣдній нерастворимъ; амиловый алкоголь растворяетъ при обыкновенной температурѣ 0,35%; бензинъ—0,607% своего вѣса. Хлороформъ ²⁾ растворяетъ, по Шидшерту, 14,3%, а, по Неттенкоферу, 20%. Глицеринъ, по Кану и Гаррогу, растворяетъ 0,33%. Спиртнйй растворъ чистаго стрихнина вращаетъ плоскость поляризациі вѣско (α) $t = 132,08^\circ$ до $136,78^\circ$. Кислые растворы отклоняютъ плоскость поляризациі значительно менѣе. Всѣ растворы стрихнина имѣютъ характерный для нихъ горькій вкусъ (даже и приготовленный на холоду водный растворъ и даже при разведеніи его 100 объемами воды ³⁾). Растворы въ алкоголѣ окрашиваютъ въ синий цвѣтъ красній лакмусъ. О возмояности стрихнина было упомянуто уже ранѣе. Быстро нагрѣтый, онъ обугливается или сгораетъ, оставляя объемный уголь.

Въ разведенныхъ кислотахъ, серной, азотной и соляной, и въ водныхъ растворахъ кислотъ щавелевой, вѣшюкаменной и т. д. стрихнинъ легко растворяется, совершенно нейтрализуя кислоту. Изъ растворовъ своихъ онъ осаждается амміакомъ (черезъ короткое время), ѣдкимъ кали, ѣдкимъ натромъ и т. д. и притомъ въ кристаллическомъ видѣ. Избытокъ амміака незначительнаго растворяетъ въ началѣ, но затѣмъ вскорѣ снова осаждастъ алкалоидъ въ кристаллическомъ видѣ. Если къ сильно кислому раствору прибавить углекислой или двууглекислой щелочи, то на холоду не образуется никакого осадка (такъ какъ стрихнинъ растворимъ въ холодной водѣ, содержащей углекислоту). При нагрѣваніи же стрихнинъ выделяется (см. § 167). Соли стрихнина безцвѣтны, если кислоты не обусловливаютъ какого-либо особаго окрашиванія. *Азотнокислая соль* растворима въ 50 чч. холодной и въ 2 чч. кипящей воды; *сернокислая соль* растворима приблизительно въ 10 чч. воды; *уксуснокислая и солянокислая соли* еще легче растворимы.

Къ вышеописаннымъ реакціямъ съ главными реактивами должно добавить еще слѣдующее. Осадокъ, даваемый въ рас-

¹⁾ Въ этомъ случаѣ, какъ и при послѣдующемъ изложеніи, вездѣ, гдѣ нѣтъ особой оговорки, рѣчь идетъ о *кристаллизованномъ стрихнинѣ*, какимъ онъ является обыкновенно.

²⁾ О растворимости въ креозотѣ, эфирныхъ и спиртныхъ маслахъ и т. д. см. у Гмелина въ Handb. d. organ. Chemie, т. 4, отд. 2, стр. 1897.

³⁾ По другимъ, растворъ одной части стрихнина въ 420000 частяхъ воды имѣетъ еще яственно замѣтный горькій вкусъ. По мнѣнію Герардта, достаточно уже и 0,016 грм. раствора крепостью 1:7000, чтобы возможно было химическое опредѣленіе стрихнина.

творахъ солей стрихнина (до 1 : 1000) *хлористой платиной*, желтоватобѣлѣ, въ водѣ и эфирѣ мало растворимъ, въ кипящемъ спиртѣ трудно растворимъ. Изъ охлажденнаго спиртнаго раствора стрихнинъ выпадаетъ въ видѣ чешуекъ, видъ которыхъ напоминаетъ кристаллизованное двусѣрное олово, *aurum misivum*. Осадокъ отъ *хлористаго золота* также очень трудно растворимъ въ водѣ и эфирѣ, но легко растворимъ въ спиртѣ. Въ водныхъ растворахъ при разведеніи 1 : 10000 осадокъ этотъ еще образуется. Онъ кристаллизуется изъ спиртнаго раствора въ желто-оранжевыхъ кристаллахъ. Зеленовато-желтый кристаллическій осадокъ, производимый *никриновой* кислотой, наступаетъ еще при употребленіи раствора, содержащаго въ 1 каплѣ $\frac{1}{25000}$ грам. стрихнина. Осадокъ съ *дубильной кислотой* происходитъ, по Ври и Бургу, при $\frac{1}{25000}$ грм.

Іодъ и іодистый калий (а также и настойка іода), будучи прибавлены къ водному или спиртовому раствору солянокислаго стрихнина, даютъ осадки цвѣта кошениля. Осадокъ растворимъ въ кипящемъ спиртѣ. Растворъ даетъ при охлажденіи красновато-бурые призматическіе кристаллы, которые въ оптическомъ отношеніи являются двойко-преломляющими. Іодъ въ іодистомъ калиѣ обнаруживаетъ еще присутствіе 0,0000012 грам.

Растворъ стрихнина въ водѣ, содержащей сѣрную кислоту, окрашивается съ растворомъ *двухромовислаго кали* (1 : 200) въ желтый цвѣтъ, при чемъ почти тотчасъ-же выдѣляются прекрасныя золотисто-желтыя группы кристалловъ, имѣющихъ форму тонкихъ иглъ (но не призмъ). Реакція происходитъ также въ очень красивомъ видѣ при смачиваніи небольшого количества стрихнина, полученнаго возгонкой или выпариваніемъ его раствора. Кислое хромовислое кали открываетъ присутствіе даже 0,00002 грам. Кристаллы растворяются въ концентрированной сѣрной кислотѣ съ синимъ окрашиваніемъ.

Это есть *важнѣйшая реакція* ¹⁾, известная намъ для стрих-

¹⁾ Здѣсь я долженъ замѣтить, что обыкновенно при каждомъ алкалоидѣ я прежде всего говорю о наиболѣе характеристическихъ реакціяхъ, которыя всегда должны быть произведены при отыскиваніи даннаго алкалоида, будетъ ли произведена только часть или все опыты, описанные послѣ этой важнѣйшей реакціи, что должно входить зависѣть отъ количества полученнаго алкалоида.

нина. Синее окрашивание наступает и тогда, когда полученный на холоду раствор въ возможно меньшемъ количествѣ концентрированной сѣрной кислоты смѣшивается съ хромокислымъ кали. Окрашивание это вскорѣ переходитъ въ фіолетовое и вишнево-красное, а позднѣе исчезаетъ. Если имѣется значительное количество алкалоида и нельзя опасаться, чтобы сѣрная кислота была слишкомъ разведена, то хромокислое кали можно вводить въ водный растворъ посредствомъ стеклянной палочки. Если при этомъ опытѣ мы располагаемъ очень незначительнымъ количествомъ испытуемаго вещества, то всегда должно предпочитать опускать маленький кусочекъ кристалла въ растворъ и время отъ времени двигать его, при чемъ въ жидкости появляются синія полоски. Въмѣсто послѣдней изъ названныхъ солей можно употреблять также и красную кровяную соль, перекись свинца ¹⁾ или перекись марганца; хлорноватая и іодноватая кислоты, равно какъ и ихъ соли, далѣе, марганцовокислое кали могутъ быть также употребляемы для нашей цѣли, но едва ли имѣютъ преимущество передъ хромокислымъ кали ²⁾. Лучше всего употреблять для этой цѣли свободный алкалоидъ или сѣрновокислую соль его. Болѣе значительныя количества азотной и соляной кислотъ препятствуютъ реакціи; поэтому тамъ, гдѣ желаемъ употреблять марганцовокислое кали, соль эта должна быть взята въ чистомъ видѣ, а не съ примѣсью хлористаго калия. Особенно хорошо реакція эта наблюдается, когда алкалоидный остатокъ смачивается на часовомъ стеклышкѣ сильно разведеннымъ воднымъ растворомъ двуххромокислаго кали; черезъ нѣсколько минутъ жидкость снова сливается или впитывается въ фильтровальную бумагу, и тогда остатокъ на часовомъ стеклышкѣ обливается концентрированной сѣрной кислотой (Отто). Сѣрную кислоту я предпочитаю въ настоящее время употреблять въ видѣ тройнаго гидрата ($\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При этомъ реакція протекаетъ медленнѣе, и постороннія вещества, окрашиваемыя концентрированной сѣрной кислотой, не на столько препят-

¹⁾ При употребленіи этого вещества хорошо къ сѣрной кислотѣ прибавлять около 1% концентрированной азотной кислоты.

²⁾ Венцель (Vjschr. f. pr. Pharm., Jg. 20, стр. 281) считаетъ марганцовокалиевую соль болѣе чувствительнымъ реактивомъ, но, по моему мнѣнію, сообщенныя имъ числа взяты слишкомъ малыми.

ствують реакції. Реакцію съ сѣрної кислотою и двухромовислымъ кали можно получить также и съ молибденово-фосфорновислымъ стрихниномъ. При употребленіи перекиси марганца замѣчаютъ постепенное появленіе темнаго луковичнокраснаго окрашиванія, которое сохраняется при медленномъ разведеніи 4—6 объемами перегнанной воды. Если жидкость почти нѣйтрализована амміакомъ, то появляется фіолетово-пурпуровое окрашиваніе, переходящее при совершенномъ насыщеніи въ желтое. Если опытъ производится съ іодпаватой кислотой, то замѣчаютъ весьма быстрое появленіе краснаго окрашиванія, переходящаго за тѣмъ постепенно въ красновато-бурое, которое уже долго остается постояннымъ. Если растворъ стрихнина въ концентрированной сѣрной кислотѣ помѣщенъ въ платиновой чашечкѣ, которая соединяется съ положительнымъ полюсомъ гальванической батареи, и затѣмъ платиновая проволока опускается въ кислоту, служащую отрицательнымъ полюсомъ той-же батареи, то, по Летеби, происходитъ пурпурно-красное окрашиваніе. Однако, должно остерегаться употреблять слишкомъ сильную батарею; одного элемента Бунзена достаточно для произведенія этого опыта. Впрочемъ, опытъ этотъ можетъ быть произведенъ ради полноты изслѣдованія только тамъ, гдѣ имѣется значительное количество матеріала. Обыкновенно бываетъ достаточно опыта съ сѣрной кислотой и хромовислымъ кали. По мнѣнію же Ври и Бурга, 0,000001 грам. чистаго стрихнина достаточно для того, чтобы получить характеристическое окрашиваніе съ сѣрной кислотой и хромововислымъ кали (по Гордану и Герсепату, для этой цѣли необходимо 0,0000012 грам.). По моимъ опытамъ, первое число скорѣе слишкомъ мало, чѣмъ слишкомъ велико.

Число названныхъ окисляющихъ средствъ увеличено еще предложеннымъ Зонненшейномъ ¹⁾ реактивомъ—окисью цорія. Если помѣстить ее въ растворъ стрихнина съ концентрированной сѣрной кислотой, то наступаетъ такое-же синее окрашиваніе, какъ и при двухромовокисломъ кали, но гораздо болѣе постоянное, чѣмъ при только-что названномъ реактивѣ; оно превращается постепенно въ вишнево-красное и въ такомъ видѣ сохраняется безъ измѣненія въ теченіи нѣсколькихъ дней. 0,000001

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges., т. 3, стр. 633.

грам. стрихнина даетъ еще эту реакцію. Хотя Зонненшейнъ считаетъ этотъ реактивъ болѣе чувствительнымъ, чѣмъ сѣрная кислота съ двухромокислымъ кали, но я долженъ замѣтить, что и при послѣднемъ реактивѣ, какъ сказано выше, получалось сильное окрашиваніе при количествѣ стрихнина, близкомъ къ только что приведенному. — Смѣсь сѣрной кислоты и окиси церія (или окиси съ закисью) даетъ, по Зонненшейну, съ бруциномъ оранжевое окрашиваніе, переходящее затѣмъ въ желтое, а съ морфиномъ—сперва бурое оливковое, а затѣмъ чисто бурое окрашиваніе; съ наркотиномъ—буроватое винново-красное и въ заключеніе чистое винново-красное; съ кодеиномъ—оливково-зеленое и затѣмъ — бурое окрашиваніе; съ хининомъ—блѣдножелтое, съ вератриномъ красновато-бурое; съ атропиномъ—грязноватое желтовато-бурое; съ соляниномъ желтое и затѣмъ буроватое; съ эметинномъ бурое; съ колыхициномъ—зеленое, затѣмъ зеленовато-бурое; съ анилиномъ сильное окрашиваніе, постепенно появляющееся съ краевъ. (Когда я заставлялъ дѣйствовать тройной гидратъ сѣрной кислоты и окись церія на анилинъ, то уже черезъ нѣсколько минутъ смѣсь становилась фіолетовой и оставалась такой въ теченіи нѣсколькихъ часовъ. Смѣсь одной части SO_4H_2 съ 8 чч. воды принимала съ анилиномъ и окисью церія только блѣдно-фіолетовое окрашиваніе). Конининъ получалъ свѣтло-желтое окрашиваніе; ниперинъ окрашивался въ темно-бурый, почти черный цвѣтъ. Съ цинхониномъ и теиномъ жидкость оставалась безцвѣтной ¹⁾).

Съ тройнымъ гидратомъ сѣрной кислоты я тоже получалъ реакцію на стрихнинъ, которую считаю заслуживающей большаго вниманія. При кураринѣ я замѣчалъ, что сильное окрашиваніе съ концентрированной сѣрной кислотой и окисью церія наступаетъ только весьма медленно и перехода въ красный цвѣтъ не наблюдается. Кураринъ столь-же мало окрашивается тройнымъ гидратомъ сѣрной кислоты и двухромокислымъ кали.

Относительно возможности смѣщенія стрихнина съ анилиномъ см. § 272. Весьма неблагоприятно то условіе, что нѣкоторые производныя стрихнина, какъ, напримѣръ, *метилстрих-*

¹⁾ Т. е., неизмѣненной, такъ какъ растворъ этихъ соединений въ сѣрной кислотѣ имѣетъ буро-красный цвѣтъ.

нинъ и этилстрихнинъ, несходные по дѣйствию съ основнымъ веществомъ, раздѣляютъ эту главную реакцію (сѣрная кислота съ хромокислымъ кали). Для отличія необходимы физиологическіе опыты ¹⁾.

Не слишкомъ значительныя количества крахмала или декстрина, далѣе, рвотнаго камня, виннокаменной кислоты, виннаго камня и т. д. ²⁾ не препятствуютъ реакціи. Напротивъ, примѣсь сахара вскорѣ дѣлаетъ ее невѣрной. Для насъ отношенія эти имѣютъ мало значенія, такъ какъ, выдѣляя алкалоиды по способамъ Стаса, Эрдмана-Узляра, по моему способу и т. д., мы удаляемъ всѣ подобныя вещества, и если изслѣдованію нашему подлежатъ, напримѣръ, порошки, лѣкарства и т. д., содержащіе сахаръ, то стрихнинъ легко можетъ быть изолируемъ по сообщеннымъ способамъ.

Въ смѣсяхъ съ *сантониномъ* стрихнинъ можетъ быть легко открытъ даже тамъ, гдѣ на 1 ч. послѣдняго приходится 30 чч. сантонина. 1 сантиграммъ такой смѣси, въ которой, слѣдовательно, находилось 0,00032 грам. стрихнина, давалъ мнѣ еще совершенно удовлетворительныя реакціи. Впрочемъ, при изслѣдованіи вышеназваннымъ способомъ, сантонинъ, находящійся въ трункѣ вмѣстѣ съ стрихниномъ, всегда будетъ отдѣленъ отъ него. Не говоря уже о томъ, что при извлеченіи объекта кислой водой большая часть аптонина остается нерастворенною, тамъ, гдѣ онъ находился бы взвѣшеннымъ въ кислой водной жидкости, онъ былъ бы удаленъ при обработкѣ эфиромъ, амиловымъ алкоголемъ, бензиномъ, хлороформомъ и т. д.

Гораздо важнѣе уже тѣ случаи, при которыхъ вмѣстѣ съ стрихниномъ отдѣляются другіе алкалоиды. Здѣсь преимущественно должно имѣть въ виду одновременное нахожденіе *стрихнина* и *бруцина*, что должно быть наблюдаемо во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, гдѣ отравленіе произошло лѣкарственнымъ веществ-

¹⁾ Оба производныя переходятъ изъ амміачнаго раствора въ петролевый эфиръ еще труднѣе, чѣмъ стрихнинъ. Въ отношенія къ бензину, хлороформу и амиловому алкоголю они одинаковы съ стрихниномъ.

²⁾ См. объ этомъ далѣе у *Бригера* въ *Jahrbuch. f. pr. Pharm.*, т. 20, стр. 87; у *Эрдмана* и *Маршана* въ *Journal f. pr. Chem.*, т. 31, стр. 374; у *Фогеля* въ *Buchner's Repert.*, т. 2, стр. 360; у *Горунъ-Безакенца* въ *Handwörterbuch f. die Chem.* (2), т. 1, стр. 468; и у *Гагена* въ *Annal. f. Chem. u. Pharm.*, т. 103, стр. 139.

вомъ, содержащимъ оба алкалоида. Нельзя отрицать, что очень значительныя количества бруцина дѣлаютъ неясными реакціи небольшихъ количествъ стрихнина. Но должно замѣтить, что смѣси алкалоидовъ, выделяемая изъ сѣмянъ чилибухи, бобовъ Св. Игнатія и фармацевтическихъ препаратовъ этихъ веществъ, не содержатъ такого количества бруцина, которое могло бы препятствовать названнымъ реакціямъ. Самое большее, что окрашиваніе съ сѣрной кислотой и двухромокислымъ кали сразу является болѣе красноватымъ. Мы уже видѣли, какъ нужно раздѣлять оба вещества, если большія количества бруцина находятся вмѣстѣ съ небольшими количествами стрихнина (см. §§ 159 и 173).

Въ смѣсяхъ съ хининомъ и цинхониномъ реакціи стрихнина также не нарушаются, въ случаѣ если названные алкалоиды не находятся въ слишкомъ большихъ количествахъ ¹⁾). При опытахъ, предпринятыхъ П. Мазингомъ по моему предложенію, явственно можно было открыть 0,000025 грам. сѣрнокислаго стрихнина въ 20 разъ большемъ количествѣ сѣрнокислаго хинина; въ смѣси съ 33 вѣсовыми частями кофеина, хотя слабая, но все еще явственная реакція стрихнина могла быть замѣчена при 0,00004 грам. сѣрнокислаго стрихнина. Объ открытіи стрихнина въ присутствіи эметина см. § 202. Вератринъ тоже не препятствуетъ этой реакціи стрихнина, въ особенности когда она производится съ тройнымъ гидратомъ сѣрной кислоты.

Особеннаго вниманія заслуживаетъ совмѣстное нахожденіе *стрихнина* и *морфина*, тѣмъ болѣе, что послѣдній употребляется какъ противоядіе при отравленіяхъ стрихниномъ. Хотя Ворслей ²⁾ показалъ, что реакція стрихнина нарушается морфиномъ, но съ другой стороны Резе ³⁾ доказалъ, что дѣйствительно замѣтное нарушеніе наступаетъ только при значительномъ содержаніи морфина. Ему удавалось въ смѣси равныхъ частей стрихнина и морфина открывать $\frac{1}{50000}$ грам. стрихнина; при

¹⁾ См. у Фогеля и у Бригера (l. c.). Послѣдній говоритъ о нарушеніяхъ реакціи, а первый полагаетъ устроить ихъ тѣмъ, что прежде всего совершенно растворяетъ алкалоидъ въ сѣрной кислотѣ, что всегда можетъ быть полезно.

²⁾ Canstatt's Jahresbericht f. Pharm., т. 20, стр. 145 и т. 21, стр. 151.

³⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 1, стр. 277. См. также Архивъ судебн. мед., годъ 1.

смѣсяхъ 1:2— $\frac{1}{30000}$ грам.; 1:3— $\frac{1}{15000}$ грам.; 1:4— $\frac{1}{10000}$ грам.; 1:5— $\frac{1}{8000}$ грам.; 1:10— $\frac{1}{1000}$ грам.; 1:20— $\frac{1}{500}$ грам. Эти числа показываютъ чувствительность реакціи еще слишкомъ малою; въ смѣси 1:10 сѣрноокислыхъ алкалоидовъ II. Мазнинъ могъ получить реакцію на стрихнинъ даже при $\frac{1}{5000}$ (0,0002) грм. сѣрноокислаго стрихнина. И эти оба алкалоида, какъ я показалъ, могутъ быть легко отдѣлены другъ отъ друга (но крайней мѣрѣ такъ, чтобы одинъ изъ нихъ не нарушалъ реакціи другаго).

Описанная реакція стрихнина на концентрированную (не тройной гидратъ см. выше) сѣрную кислоту и хромокислое кали удастся еще только съ однимъ изъ извѣстныхъ алкалоидныхъ веществъ, именно съ *курариномъ*¹⁾. Между тѣмъ уже а priori должно ожидать, что въ отношеніяхъ обоихъ веществъ существуютъ различія, которыя едва ли могутъ остаться незамѣченными. Прежде всего должно имѣть въ виду гораздо большее постоянство окрашиваній, свойственныхъ курарину. Переходъ синефіолетоваго окрашиванія въ красное въ растворѣ курарина, обработанномъ сѣрною кислотой и хромокислымъ кали, совершается гораздо медленнѣе, и красный цвѣтъ остается постояннымъ въ теченіи нѣсколькихъ часовъ, а иногда даже въ теченіи нѣсколькихъ дней. Кромѣ того, кураринъ отъ одной сѣрной кислоты получаетъ красное окрашиваніе; наконецъ, ни при обработкѣ по способамъ Стаса и Эрмана-Узляра, ни при моемъ отдѣлительномъ способѣ, онъ не получается вмѣстѣ съ стрихниномъ. Поэтому, если бы даже кураре и было употреблено (вмѣстѣ съ искусственнымъ дыханіемъ), какъ противоядіе при отравленіи стрихниномъ, то до нѣкоторой степени искусственный экспертъ никогда не могъ бы впасть въ ошибку.

Съ растворомъ стрихнина въ возможно маломъ количествѣ воды, подкисленной сѣрною кислотой, могутъ быть продѣланы, далѣе, слѣдующія *реакціи*.

1) Часть раствора, при разведеніи не болѣе какъ 1:250, даетъ съ растворомъ красной кровяной соли зеленовато-желтый кристаллическій осадокъ (желтая кровяная соль осаждаетъ изъ растворовъ при разведеніи до 1:1000 почти безцвѣтныя четырехстороннія призмы).

¹⁾ Обстоятельство, которое долгое время служило поводомъ считать эти 2 вещества тождественными.

2) Съ хлорновислымъ кали тотъ-же растворъ даетъ бѣлый кристаллическій осадокъ, который, однако, при разведеніи 1:100 уже не получается.

3) Будучи нагрѣтъ съ водной іодной кислотой, онъ получаетъ цвѣтъ краснаго вина и даетъ при выпариваніи красноватые иглы кристалловъ.

4) Сулема (лучше всего съ небольшою примѣсью хлористаго натрія), а также ціанистая ртуть осаждаютъ изъ растворовъ до 1 : 500 бѣлые кристаллическіе осадки. Если прибавить къ порціи кристалловъ, полученныхъ посредствомъ сулемы и помѣщенныхъ подъ микроскопъ, нѣсколько двуххромовислаго кали, то они получаютъ прекрасный ярко-желтый цвѣтъ. (Осадокъ морфина при подобныхъ условіяхъ остается бѣлымъ).

5) Роданистый калий даетъ также бѣлый кристаллическій осадокъ, появляющійся еще въ присутствіи 0,00002 грам. стрихнина.

6) Нитропруссидной натрій (въ растворѣ 1 : 6) даетъ свѣтло-бурый кристаллическій осадокъ (по Гельвигу, только при разведеніи до 1 : 5000).

7) Полуторнохлористое желѣзо даетъ буровато-желтый кристаллическій осадокъ, мало характеристичный и не получаемый даже изъ растворовъ 1 : 100.

8) Двойная соль хлористаго калия и хлористаго иридія (свѣже-приготовленный растворъ) даетъ темно-бурый осадокъ, исчезающій при взбалтываніи, но выделяющійся черезъ нѣкоторое время въ красивой кристаллитической формѣ, однако, только при разведеніи, не превышающемъ 1 : 500.

9) Полуторнохлористый иридій съ хлористымъ аммоніемъ даютъ бѣлый осадокъ, растворимый при кипяченіи.

10) Полуторнохлористый родій съ хлористымъ калиемъ даютъ бѣлый осадокъ, растворимый при кипяченіи, но выделяющійся по охлажденіи раствора.

11) Хлорная вода въ избыткѣ даетъ въ растворѣ стрихнина бѣлый осадокъ, образующійся даже въ присутствіи 0,000002 гр. алкалоида.

Наконецъ, не должно упускать изъ виду при нахожденіи стрихнина употребить небольшое количество его для *физиологическихъ опытовъ* надъ лягушкой. По Пивфорду, при надѣжномъ

употребленіи достаточно 0,00006 грам., чтобы вызвать сильныя тетаническія судороги. Никогда не должно пренебрегать такимъ контрольнымъ опытомъ, если есть какое-либо основаніе предполагать, что имѣемъ дѣло съ метилстрихниномъ или этилстрихниномъ¹⁾. При непосредственномъ дѣйствіи на зрачекъ животного высшей организаціи ни стрихнинъ, ни бруцинъ не производятъ расширенія его; напротивъ, при внутреннемъ употребленіи стрихнина замѣчаютъ расширеніе зрачка.

§ 171. Стрихнинъ есть *наибольше постоянный* алкалоидъ изъ всѣхъ намъ извѣстныхъ. При смѣшеніи съ растворомъ сахара, подвергнутому спиртовому броженію, онъ не разлагается. Макадамъ (1. с.) утверждаетъ, что получалъ его изъ остатковъ труповъ отравленныхъ животныхъ даже спустя 3 года. Точно также Клоэтта, далѣе, Эрдманъ и Узляръ, Риккеръ и Гейнцъ убѣдились также, какъ и я, въ большомъ постоянствѣ этого алкалоида.

§ 172. Если удалось получить изъ изслѣдуемаго объекта одну изъ наиболѣе обыкновенныхъ солей (уксуснокислую, азотнокислую или сѣрнокислую) стрихнина, то должно имѣть въ виду, что онѣ легче растворимы въ водѣ, чѣмъ чистый алкалоидъ, что въ остальныхъ отношеніяхъ онѣ даютъ указанныя реакціи алкалоида и что, кромѣ того, могутъ быть, конечно, отыскиваемы по имѣющимся признакамъ для содержащихся въ нихъ кислотъ. Признаки эти обнаруживаются въ соляхъ стрихнина совершенно также, какъ и въ соляхъ обыкновенныхъ неорганическихъ оснований.

§ 173. Бруцинъ (канираминъ) можетъ быть отдѣляемъ также, какъ стрихнинъ, по способамъ Стаса, Эрдмана-Узляра, Гузмана и по моему способу (посредствомъ петролеваго²⁾ ээира и бензина). Онъ отличается отъ стрихнина слѣдующими особенностями.

¹⁾ О физиологическомъ дѣйствіи метилстрихнина см. у Шрофа въ *Wochenblatt d. Wiener Aerzte*, 1867, а также у Брауна и Фрезера въ *Journ. of Anat. a. Phys.*, 1868, т. 2, стр. 284. Также см. о метиловыхъ производныхъ бруцина, морфина, кодеина, никотина. Наконецъ, см. *Comp. rend.*, 1868.

²⁾ Петролевый ээиръ трудно растворяетъ бруцинъ; иногда, если содержатся только слѣды ада, онъ даже совершенно непригоденъ. Поэтому должно предпочитать бензинъ.

Онъ кристаллизуется въ присутствіи воды въ косыхъ четырехъгранныхъ призмахъ, прозрачныхъ, какъ вода, но являющихся при сохраненіи въ сухомъ воздухѣ. Онѣ, какъ утѣряютъ, содержатъ 18,5% кристаллизационной воды. Изъ растворовъ въ спиртѣ онъ кристаллизуется съ 13,5% кристаллизационной воды. Въ безвоздушномъ пространствѣ надъ сѣрной кислотой, а также при нагреваніи до 130° Ц. онъ теряетъ всю кристаллизационную воду. Кристаллы, содержащіе воду, плавятся при температурѣ нѣсколько выше 100° въ безцвѣтную массу, которая при охлажденіи остается аморфной. Изъ раствора въ бензинѣ бруцинъ выделяется при выпариваніи въ видѣ аморфнаго остатка. Такой-же остатокъ получается изъ абсолютнаго и амилваго алкоголя. Если вмѣстѣ стрихнинъ вмѣстѣ съ бруцинномъ, то при выпариваніи бензиноаго раствора послѣдній образуетъ паружный аморфный край, тогда какъ первый находится въ срединѣ сосуда въ хорошо развитыхъ кристаллахъ. При выпариваніи раствора въ хлороформѣ бруцинъ получается въ кристаллическомъ видѣ. При осторожномъ нагреваніи онъ возгоняется (см. § 159); при быстромъ нагреваніи онъ относится также, какъ стрихнинъ. Обыкновенный бруцинъ (являющийся) растворимъ въ 850 частяхъ холодной воды и въ 500 частяхъ кипящей (Пеллетье и Кавенту-Абль нашли, что онъ растворимъ въ 768 ч. воды, имѣющей температуру 18,75°). Прозрачный кристаллическій алкалоидъ растворимъ легче (по Дюфлю, въ 320 частяхъ холодной воды и въ 150 частяхъ кипящей). Растворы имѣютъ весьма горькій вкусъ. Какъ абсолютный алкоголь, такъ и спиртъ уд. вѣсъ 0,936, по Мерку, легко растворяютъ бруцинъ ¹⁾; эфиръ (абсолютный), по Мерку, не растворяетъ бруцина; бензинъ, по моимъ изслѣдованіямъ, растворяетъ 1,66% ²⁾; хлороформъ, по Петтенкоферу, 56% (по Шлипперту—14,44%); амилвый алкоголь также легко растворяетъ ³⁾ бруцинъ, петролевый эфиръ—труднѣе.

Алкоаольный растворъ бруцина вращаетъ плоскость поляризаціи влево, $(\alpha)_D = 61,27^\circ$ (прозрачные кристаллы); кислые растворы имѣютъ меньшую отклоняющую способность. Разведенная сѣрная кислота, соляная кислота, щавелевая и виннокаменная кислоты и т. д. растворяютъ бруцинъ, при чемъ происходятъ хорошо развитыя, болѣею частью кристаллическія (безцвѣтныя) соли. Изъ этихъ растворовъ гидраты кали и натра, углекислыя соли кали и натра, магнезія, амміакъ, а также морфинъ и стрихнинъ снова выделяютъ бруцинъ. Изъ концентрированнаго раствора въ началѣ онъ болѣею частью выделяется аморфнымъ, затѣмъ вскорѣ кристаллическимъ. Амміакъ даетъ при этомъ тѣ особенныя явленія, которыя дали поводъ къ противорѣчивымъ мнѣніямъ относительно растворимости бруцина въ амміакѣ. Если къ концентрированному раствору какой-либо соли бруцина прибавить именно столько амміака, сколько нужно для насыщенія имъ кислоты, то бруцинъ выделяется нераствореннымъ. Если же прибавить къ холодному раствору бруцина избытокъ амміака, то осадка не образуется, такъ какъ бруцинъ при подобномъ условіи растворяется въ амміакѣ. Если такой растворъ нѣкоторое время па-

¹⁾ Капъ и Гарротъ говорятъ, что спиртъ (крѣпость не обозначена) растворяетъ 66%.

²⁾ Растворъ такой концентраціи можетъ растворить еще 0,806% стрихнина, т. е., нѣсколько больше, чѣмъ чистаго бруцина.

³⁾ Относительно растворимости въ другихъ жидкостяхъ см. у Гмелина, *Handb. d. org. Chem.*, т. 4, Abth. 2, стр. 1973.

грѣвать, то бруцинъ постепенно выдѣляется въ видѣ маслянистыхъ капель, яскорѣ кристаллизующихся. Если амміачный растворъ бруцина оставить стоять такъ, чтобы избытокъ амміака могъ улетучиться, то происходитъ выдѣленіе кристаллическаго бруцина. Если прибавить къ холодному лимоннокислому раствору бруцина кислаго углекислаго натра до щелочной реакціи, то бруцинъ также, какъ и стрихнинъ, удерживается въ растворѣ углекислотой. При нагреваніи раствора бруцинъ постепенно выдѣляется въ видѣ перламутрово-блестящихъ кристалловъ.

Отношенія бруцина къ главнымъ реактивамъ группы были уже описаны. Здѣсь я желаю еще разъ возвратиться къ реакціямъ *азотной кислоты и сѣрной кислоты, содержащей азотную*, которыя представляютъ наилучшіе извѣстные намъ реактивы на этотъ алкалоидъ. Мы обращаемъ особенное вниманіе на тѣ обстоятельства, что красивое красное окрашиваніе можетъ быть получено только съ такой сѣрной кислотой, которая содержитъ примѣсь азотной. Поэтому смѣшать бруцинъ съ вератриномъ и салициномъ невозможно (см. § 194, въ выноскѣ и § 222). Реакція удастся лучше всего, если бруцинъ растворить въ тройномъ гидратѣ сѣрной кислоты и затѣмъ прибавить немного азотной кислоты. При раствореніи 0,00001 грам. бруцина въ 0,25—0,5 куб. сант. сѣрной кислоты окрашиваніе замѣтно еще весьма хорошо. Присутствіе кофеина не мѣшаетъ. Смѣсь изъ 0,01 миллиграм. бруцина съ 0,1 миллиграм. кофеина даетъ вполне удовлетворительное окрашиваніе, свойственное бруцину; напротивъ, опредѣленіе кофеина хлорной водой и амміакомъ въ смѣси изъ 0,1 миллиграм. кофеина съ такимъ-же количествомъ бруцина затрудняется. Въмѣсто смѣси азотной кислоты съ сѣрной можно также дѣйствовать на растворъ бруцина въ чистой сѣрной кислотѣ небольшимъ количествомъ бромовой воды. Красное окрашиваніе, получаемое съ одной азотной кислотой (лучше всего уд. в. 1,27 и не болѣе, какъ 1,3) въ короткое время переходитъ въ оранжевое и затѣмъ становится желтымъ. *Полухлористое олово, а также сѣрнистый аммоній сообщаютъ пожелтѣвшей жидкости великолѣпный краснофіолетовый цвѣтъ.* Если взять весьма мало кислоты, то реакцію можно получить даже при 0,1 миллиграмма бруцина. Хотя Станиславъ Коттонъ и говорить въ 1869 г. о новой реакціи на бруцинъ, при которой онъ употреблялъ вмѣсто сѣрнистаго аммонія сульфо-гидратъ натрія, послѣ предварительнаго нагреванія съ азотной кислотой до 40—

50°, но способъ этотъ едва ли можетъ быть признанъ новымъ. Нагрѣваніе не есть необходимое условіе для появленія фіолетоваго окрашиванія, и если Коттонъ видѣлъ, что фіолетовый цвѣтъ переходилъ затѣмъ въ зеленый, то это есть слѣдствіе избытка сульфогидрата натрія. Зеленое окрашиваніе появляется только тогда, когда азотная кислота уже совершенно насыщена и въ смѣси находится избытокъ сѣрнистаго металла. Тоже самое можетъ быть, однако, столь-же хорошо достигнуто посредствомъ сѣрнистаго аммонія. Видоизмѣненіе, предложенное Коттономъ, непригодно при количествахъ бруцина, меньшихъ 0,25 миллиграмм., такъ какъ выделяющаяся при этомъ сѣра скрываетъ появленіе слабаго окрашиванія. На этомъ основаніи должно также стараться употреблять возможно меньшія количества азотной кислоты. Пожелтѣвшій растворъ бруцина въ Эрмачевскомъ реактивѣ на алкалоиды становится отъ прибавленія кусочка перекиси марганца сначала снова краснымъ, затѣмъ квиново-желтымъ; перекись свинца не измѣняетъ этого раствора; хромовислосое кали окрашиваетъ его въ темнозеленый цвѣтъ; амміакъ, послѣ разведенія раствора 4-мя объемами воды и прибавленный до нейтральной реакціи, окрашиваетъ его въ золотисто-желтый цвѣтъ.

Реакція съ сѣрной и азотной кислотами можетъ быть получена и въ водномъ растворѣ бруцина. Его обрабатываютъ нѣсколькими каплями азотной кислоты, помѣщаютъ въ рюмку и приливаютъ концентрированной сѣрной кислоты такимъ образомъ, чтобы она образовала нижній слой жидкости. На мѣстѣ соприкосновенія обѣихъ жидкостей тотчасъ-же появляется красивый красный полсъ, который вскорѣ переходитъ въ оранжевый и желтый, но можетъ быть снова вызванъ, если осторожнымъ движеніемъ сосуда произвести новую поверхность соприкосновенія. При употребленіи $\frac{1}{50}$ миллиграмма бруцина окрашиваніе еще замѣчается.

Я уже ранѣе указывалъ, что, выдѣленные вмѣстѣ стрихнинъ и бруцинъ могутъ быть доказаны въ одномъ и томъ-же остаткѣ отъ выпариванія. Съ этою цѣлю обливаютъ послѣдній смѣсью изъ тройнаго гидрата сѣрной кислоты и азотной кислоты. Замѣтивъ наступленіе краснаго окрашиванія и переходъ его въ желтое, прибавляютъ двухромовислосое кали или окиси церія, при чемъ совершенно явственно можетъ быть замѣчено синее, фіолетовое

и красное окрашивание, свойственное стрихнину. Въ смѣсяхъ 0,02 — 0,01 миллиграмм. бруцина съ 0,1 миллиграмм. стрихнина окрашивание, свойственное бруцину, замѣчалось еще весьма удовлетворительно, равно какъ и въ смѣсяхъ 0,1 миллиграмм. бруцина съ 0,02 — 0,01 миллиграмм. стрихнина замѣчалось окрашивание, свойственное послѣднему. Если обработать, по Гагеру, растворъ бруцина, разведенной сѣрной кислотой и порошкомъ перекиси марганца, то появляется послѣ нѣсколькихъ часовъ стоянія желтое, доходящее до кроваво-краснаго окрашивание. Въ профильтрованномъ растворѣ пикриновая кислота (но не двуххромокислота кали) производитъ аморфный осадокъ. Послѣ кипяченія послѣдняго съ концентрированной азотной кислотой и прибавленія къ охлажденной жидкости полухлористаго олова наблюдаютъ фіолетовое окрашивание.

Если растворъ бруцина въ концентрированной сѣрной кислотѣ обработать небольшимъ количествомъ марганцовокислаго кали, то онъ также становится краснымъ, затѣмъ оранжевымъ и, наконецъ, желтымъ.

Здѣсь я еще разъ упомяну объ отношеніи бруцина къ *фосфорносурьмяной кислотѣ*. Конечно, реакціи этой содѣйствуетъ хлоръ или избытокъ пятихлористой сурьмы, которая находится въ реактивѣ, приготовленномъ согласно предписанію.

Къ этой реакціи примыкаетъ реакція чистаго *хлора*. Если въ растворъ солянокислаго бруцина пропускать хлорный газъ, то жидкость окрашивается въ великолѣпный розово-красный цвѣтъ, доходящій до кроваво-краснаго. При этомъ осадка не происходитъ. Растворъ стрихнина при подобныхъ-же условіяхъ не даетъ никакого измѣненія цвѣта, но тотчасъ же выдѣляется бѣлая пѣна хлористаго стрихнина. Если прилить къ концентрированному раствору бруцина концентрированной хлорной воды, то послѣдняя окрашивается въ свѣтло-красный цвѣтъ. Амміакъ превращаетъ это окрашивание въ желтое.

Гельвицъ придаетъ большое значеніе реакціи на бруцинъ *хромовой кислотой* (кислаго хромокислаго кали). Помѣщая порцію аморфнаго (или полученнаго возгонкой) бруцина, выдѣленнаго выпариваніемъ раствора его въ алкогольъ, бензинъ или амиловомъ алкогольѣ, въ разведенный растворъ хромовой кислоты, замѣчаютъ (подъ микроскопомъ) быстрое появленіе ярко-желтыхъ

призматическихъ кристалловъ, которые часто звѣздообразно налегаютъ другъ на друга и своей явственно выраженной призматической формой отличаются отъ кристалловъ, выделяющихся при подобныхъ-же условіяхъ изъ растворовъ стрихнина. Кристаллы представляютъ великолѣпный видъ въ поляризованномъ свѣтѣ.

Изъ *остальныхъ реакцій* должно назвать еще слѣдующія:

1) Красная кровавая соль выделяетъ изъ растворовъ солей бруцина желтые кристаллы, замѣчаемые подъ микроскопомъ въ видѣ маленькихъ четырехстороннихъ призмъ.

2) Роданистый калий выделяетъ, смотря по концентраціи раствора, бѣлый творожистый, зернистый или кристаллическій осадокъ, растворяющійся при нагреваніи.

3) Двойная соль хлористаго калия и хлористаго иридія относится къ бруцину также, какъ и къ стрихнину. Кристаллическій осадокъ представляетъ форму трехстороннихъ, на обоихъ концахъ заостренныхъ призмъ.

4) Полуторохлористый иридій съ хлористымъ аммоніемъ относится также, какъ и къ стрихнину, съ тѣмъ только различіемъ, что растворъ бѣлаго осадка, полученный кипяченіемъ, снова мутится при охлажденіи.

5) Полуторохлористый иридій съ хлористымъ натріемъ даетъ, по мнѣнію Платты, рыжевато-желтый осадокъ, доходящій до красно-бураго.

6) Полуторохлористый родій съ хлористымъ натріемъ дѣйствуетъ на бруцинъ также, какъ и на стрихнинъ. Бѣлый осадокъ растворяется при нагреваніи, *но при охлажденіи снова выделяется въ кристаллическомъ видѣ.*

Охрено-желтый осадокъ, производимый молибденофосфорной кислотой, замѣчается еще въ растворахъ 0,1 миллиграм. въ 0,5 куб. сант. воды, подкисленной сѣрной кислотой (1 : 5000). Осадокъ этотъ реагируетъ съ сѣрной и азотной кислотами, какъ и чистый бруцинъ. Точно также онъ относится и къ сѣрнистому аммонію.

Двойная соль іодистаго калия и іодистой ртути даетъ еще осадокъ при разведеніи 1:25000; при 1:50000 получается слабая реакція. Последнее наблюденіе согласуется съ данными Мейера.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута даетъ еще осадокъ при разведеніи 1 : 5000.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго кадмія даетъ осадокъ при разведеніи 1 : 2000.

Іодистый калий даетъ осадокъ при 1 : 50000.

Дубильная кислота " " 1 : 2000

Хлористое золото " " 1 : 25000

Хлористая платина " " 1 : 1000

Въ смѣси 100 куб. сант. крови съ 2 миллиграм. бруцина послѣдній былъ открытъ, простоявъ 100 дней на солнцѣ.

§ 174. Если встрѣчается отравленіе стрихниномъ или бруциномъ или тѣми растительными частями, въ которыхъ они содержатся, то весьма важно точно рѣшать въ данномъ случаѣ, *находится ли только одинъ изъ алкалоидовъ, или оба вмѣстѣ.* Въ послѣднемъ случаѣ болѣею частью должно предполагать, что отравленіе произошло посредствомъ одного изъ лекарственныхъ веществъ, содержащихъ эти алкалоиды, или посредствомъ какого-либо фармацевтическаго препарата, приготовленнаго изъ такихъ веществъ. Изъ послѣднихъ преимущественно можно предполагать сѣмена челибухи или ихъ препараты, которые почти исключительно употребляются въ медицинѣ.

Если бы для отравленія послужили самыя сѣмена челибухи, то въ объектѣ изслѣдованія въ рѣдкихъ только случаяхъ не найдемъ остатковъ послѣднихъ. Какъ извѣстно, они отличаются весьма плотной роговидной консистенціей и имѣютъ форму плоскихъ кружковъ. Особеннаго же вниманія заслуживаютъ тѣ своеобразныя желѣзистыя волоски, которые покрываютъ всю поверхность сѣмени. Они состоятъ изъ одной клѣтки, цилиндричны, удлиненны, при основаніи раздуты и снабжены сѣтеобразными наслоевіями, прорѣзанными винтообразно-восходящими щелями. Слои эти быстро утончаются къверху и загибаются подъ тупымъ угломъ назадъ. У верхушки они закруглены. Длина каждаго стержня почти въ 12 разъ превышаетъ длину основанія, вертикально сидящаго на оболочкѣ сѣмени. По всей длинѣ стержня замѣчаются продолженія щелей, находящихся на основаніи (болѣею частію 10). Щели эти идутъ параллельно одна другой, прямолинейно или винтообразно закручиваясь. Въ поперечномъ разрѣзѣ щели

представляются многогранными, съ тупыми углами, и покрыты тонкой первичной оболочкой.

Плоды и кора отъ *strychnos Tieuté* содержатъ, по Бернело Мёрсу 1,429⁰/_о стрихнина и гораздо меньше бруцина, чѣмъ сѣмена челибухи. Въ стрѣльномъ ядѣ унасъ, по Гуземану, совсѣмъ не содержится бруцина.

§ 175. Если желаютъ *отдѣлить бруцинъ отъ стрихнина*, то можно воспользоваться различнымъ отношеніемъ обоихъ алкалоидовъ къ избытку амміака. Стрихнинъ вскорѣ выдѣляется изъ довольно концентрированного холоднаго раствора своей соли (напримѣръ, сѣрнокислой) отъ избытка амміака и затѣмъ можетъ быть отфильтрованъ; бруцинъ же остается при подобныхъ условіяхъ въ растворѣ, но извлекается изъ фильтрата при помощи бензина. Можно также воспользоваться тѣмъ обстоятельствомъ, что бруцинъ легче и быстрѣе растворяется въ абсолютномъ спиртѣ, бензинѣ и т. д.; этимъ можно воспользоваться для того, чтобы отдѣлить по крайней мѣрѣ большую часть бруцина отъ стрихнина. Наконецъ, должно имѣть въ виду, что если обработать спиртный растворъ стрихнина и бруцина кислымъ щавелевокислымъ кали, затѣмъ выпарить до-суха, остатокъ растереть и настоять съ 4 чч. абсолютнаго алкоголя при 0°, то весь щавелевокислый стрихнинъ растворится, тогда какъ все количество щавелевокислаго бруцина останется въ нерастворенномъ остаткѣ ¹⁾.

§ 176. *Количественное опредѣленіе стрихнина и бруцина въ данномъ объектѣ* въ большинствѣ случаевъ, какъ это было сказано вообще объ алкалоидахъ, невозможно по недостатку матеріала. Если же кто-либо пожелаетъ бы произвести такое изслѣдованіе, то можно руководствоваться указаніями, данными мною въ другомъ мѣстѣ ²⁾. Такъ какъ эти правила въ сущности согласуются съ измѣненнымъ мною выше способомъ отдѣленія стрихнина, то остается только слѣдовать этому способу и взвѣсить добытый алкалоидъ. Если имѣемъ дѣло только съ однимъ изъ двухъ алкалоидовъ, то остатокъ его можно растворить въ

¹⁾ *Bummeley*, Darstellung u. Prüf. chem. Präparate; смотри также Willstern's Vierteljahrsh., Jahrg 8, стр. 409.

²⁾ *Pharm. Zeitschr. f. Russland*, Jahrg. 4, стр. 233.

водѣ, подкисленной сѣрной кислотой, и опредѣлить алкалоидъ по способу Майера ¹⁾ титрованіемъ.

Пригодность этого способа я объясняю подробнѣе въ моей цитированной выше статьѣ. Тамъ же я указалъ, что, если бруцинъ и стрихнинъ находятся вмѣстѣ, то результатъ не можетъ быть точенъ.

Здѣсь я хочу еще въ особенности указать на то, что опредѣленіе отдѣльных алкалоидовъ по способу Майера, когда оно соединяется со способомъ взвѣшиванія, можетъ служить, какъ для стрихнина и бруцина, такъ и для многихъ другихъ алкалоидовъ реакціей для ихъ распознаванія. Представимъ себѣ, что мы опредѣлили количество алкалоида посредствомъ взвѣшиванія; тогда, если мы знаемъ атомный вѣсъ его и дѣйствіе на реактивъ Майера, мы можемъ вычислить, сколько потребно этого реактива для титрованія сѣрнокислаго раствора даннаго алкалоида, если онъ дѣйствительно есть то, за что мы его считаемъ.

Кураринъ.

§ 177. *Кураринъ* образуетъ существенную составную часть стрѣльнаго яда, употребляемаго подъ именемъ кураре или урари американскими дикарями. Его находили также въ корѣ отъ *strychnos toxifera* Benth. и въ плодахъ *paulliniaе cugigi* L. Первое изъ названныхъ растений, по всей вѣроятности, служить главнымъ источникомъ для приготовленія стрѣльнаго яда.

Такъ какъ этотъ ядъ тамъ, гдѣ онъ прямо попадаетъ въ кровь, уже въ малѣйшихъ дозахъ дѣйствуетъ смертельно, то мы не можемъ надѣяться при смерти отъ отравленной стрѣлы снова выдѣлить его изъ крови. Напротивъ, онъ интересуется насъ въ тѣхъ случаяхъ, когда употребляется внутрь, какъ лѣкарство или какъ противоядіе при стрихнинѣ, и потому можетъ быть найденъ вмѣстѣ съ стрихниномъ, или же въ тѣхъ случаяхъ, когда его даютъ, не основательно предполагая отравленіе стрихниномъ. Ранѣе уже было указано, что кураринъ раздѣляетъ важнѣйшую реакцію стрихнина, именно съ хромокислымъ кали и сѣрной кислотой.

§ 178. Поэтому особенно важнымъ является вопросъ, *можетъ ли быть кураринъ полученъ при обыкновенныхъ способахъ, упо-*

¹⁾ Ibid., Jahrg. 2, стр. 502.

требуемыхъ для отдѣленія стрихнина, и какъ вообще можетъ быть произведено раздѣленіе обоихъ ядовъ. Объ относящихся сюда опытахъ я сообщалъ уже въ свое время ¹⁾; они дали въ сущности слѣдующіе результаты:

1) Растворъ курарина въ водѣ, подкисленной сѣрной кислотой, не отдаетъ ни малѣйшихъ слѣдовъ алкалоида ни въ эфиръ, ни въ петролевый эфиръ, ни въ бензолъ (въ хлороформъ и амиловый алкоголь переходятъ только слѣды).

2) Если растворъ дѣлается щелочнымъ посредствомъ магнeзiи или амміака, то съ названными растворяющими средствами онъ также не теряетъ (или только слѣды) алкалоида.

3) Если щелочная вытяжка будетъ выпарена до-суха (съ прибавленіемъ порошкообразнаго стекла), а остатокъ будетъ растертъ, то крѣпкій алкоголь (95% по Тр.) извлекаетъ изъ него весь кураринъ.

4) Послѣ выпариванія алкогольной вытяжки до-суха, кураринъ можетъ быть извлеченъ изъ остатка водою, въ которой онъ легко растворимъ.

5) Послѣ выпариванія воднаго раствора до-суха, онъ можетъ быть снова извлеченъ изъ остатка алкоголемъ. По выпариваніи этого алкогольнаго раствора, алкалоидъ остается иногда столь чистымъ, что его прямо можно подвергать химическимъ и физиологическимъ опытамъ, необходимымъ для опредѣленія его природы.

Изъ сказаннаго видно, что при соблюденіи предписанныхъ мною пріемовъ для отдѣленія стрихнина, смѣшеніе съ курариномъ невозможно. Изъ этого же видно, далѣе, гдѣ и какимъ образомъ должно отыскивать этотъ алкалоидъ въ томъ случаѣ, если онъ находится вмѣстѣ съ стрихниномъ или же самъ по себѣ. А именно алкалоидъ этотъ находится въ первой водной вытяжкѣ изъ объекта, которую мы, пока она имѣетъ еще кислую реакцію, прежде всего освобождаемъ посредствомъ алкоголя отъ слизи, альбуминатовъ и т. д., посредствомъ амиловаго алкоголя отъ жи-

¹⁾ Подробности см. въ Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 5, стр. 153. Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 170 и *Kohl'a*: Versuche über die chem. Nachweisbarkeit des Curarins. Диссерт., Дерптъ, 1870. Въ органахъ животнаго, отравленнаго стрихниномъ и лѣченаго затѣмъ кураре, удалось открыть и раздѣлить оба алкалоида.

ровъ смоль и другихъ примѣсей, и изъ которой мы, сдѣлавъ ее щелочною, извлекаемъ затѣмъ посредствомъ амиловаго алкоголя могущій въ ней находится стрихнинъ и другіе алкалоиды. Я долженъ отдать преимущество этому способу передъ способомъ Руссена ¹⁾).

Менѣе пригоднымъ для предположенной цѣли я нашелъ болѣе старый способъ получения курарина, предложенный Буссинго-Руллею ²⁾ и основанный на осаждаемости курарина дубильной кислотой, на растворимости дубильнокислаго курарина въ водной щавелевой кислотѣ и на возможности получать выпариваніемъ раствора въ послѣдней съ избыткомъ магnezіи остатокъ, отдающій алкалоидъ въ алкоголь.

Столь же мало могу сказать хорошаго и о способѣ, предложенномъ Прейеромъ ³⁾, при посредствѣ молибденовофосфорной кислоты, такъ какъ осадокъ молибденофосфорнокислаго курарина легко разлагается и потому можетъ терять часть алкалоида, особенно потому, что гидратъ барита, употребляемый для разложенія осадка, дѣйствуетъ разлагающимъ образомъ и на кураринъ.

Точно также и другой способъ Прейера (ib.), основанный на осаждаемости курарина сукемой, при чемъ ртутное соединеніе алкалоида должно быть затѣмъ разлагаемо сѣроводородомъ, кажется мнѣ по описаннымъ выше причинамъ непригоднымъ для нашихъ цѣлей.

Напротивъ, Кохъ и я нашли цѣлесообразнымъ примѣнять дальнѣйшее очищеніе, состоящее въ томъ, что жидкость, обработанная амиловымъ алкоголемъ, еще разъ выпаривается до сиропообразной консистенціи (въ случаѣ, еслибы она содержала амміакъ, то предварительно должна быть возстановлена кислая реакція сѣрной кислотой), и къ ней снова должно быть прибавлено 4 объема алкоголя крѣпостью въ 95%. Къ алкогольной смѣси, профильтрованной черезъ 24 часа, прибавляютъ баритовую воду до щелочной реакціи, а избытокъ барита удаляютъ углекислотой. Наконецъ, профильтрованная жидкость выпаривается до суха съ порошкомъ стекла, и остатокъ подвергается мно-

¹⁾ Anal. d'hyg. publ. et de méd. lég., 1866, т. 26, стр. 163.

²⁾ См. у *Буссинго-Рулле*, Leçons des substances toxiques, Paris, 1837.

³⁾ См. *Apotheker*, Jahrg. 5, стр. 223.

гократному извлеченію хлороформомъ. Первая хлороформная вытяжка обыкновенно еще содержитъ довольно много постороннихъ веществъ. Остатокъ отъ выпариванія ея съ успѣхомъ можетъ быть употребляемъ для фізіологическихъ опытовъ. Напротивъ, въ большинствѣ случаевъ остатокъ отъ выпариванія послѣдующихъ хлороформныхъ вытяжекъ такъ чистъ, что съ нимъ можно производить химическія реакціи. Намъ удавалось, при помощи этого способа, добывать несомнѣнный кураринъ изъ содержимаго желудка и кишекъ, изъ каловыхъ массъ, изъ крови, печени, изъ органовъ, богатыхъ кровью, и изъ мочи.

При изслѣдованіи рвоты, кала и крови, мы прежде извлеченія этихъ веществъ водою, содержащею сѣрную кислоту, подвергали ихъ высушиванію. Затѣмъ слѣдовало: осажденіе посредствомъ баритовой воды, высушиваніе, извлеченіе абсолютнымъ алкоголемъ, перегонка вытяжки, раствореніе остатка въ водѣ, осажденіе избытка барита углекислотой, неоднократно повторяемое взбалтываніе съ амиловымъ алкоголемъ до устраненія всей мочевины и, наконецъ, высушиваніе и обработка хлороформомъ.

Послѣ того, какъ мы уже произвели наши опыты по изложенному способу, Саломонъ ¹⁾, вѣроятно, не зная о нихъ, предложилъ другой путь для отдѣленія курарина и нарцеина, при которомъ полученныя обыкновеннымъ способомъ нейтральныя вытяжки объекта должны взбалтываться съ феноломъ, а изъ остатка отъ выпариванія фенола алкалоиды должны извлекаться абсолютнымъ алкоголемъ, но я сомнѣваюсь въ пригодности этого способа. Уже легкая разлагаемость фенола заставляеть меня, насколько возможно, избѣгать его употребленія въ качествѣ растворяющаго средства.

Употребляя нашъ способъ, Кохъ и я выдѣляли кураринъ изъ смѣсей 100 куб. сант. крови или мочи съ 0,005 грам. кураре.

§ 179. Относительно важнѣйшихъ *свойствъ* курарина Прейеръ (1. с.), впервые получившій его въ кристаллическомъ видѣ, сообщаетъ слѣдующее:

Онъ кристаллизуется въ безцвѣтныхъ четырехстороннихъ призмахъ, чрезвычайно горекъ, гигроскопиченъ и растворяется въ водѣ и спиртѣ во всѣхъ пропорціяхъ. Растворъ слегка окрашиваетъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ. Абсолютный эфиръ, бензинъ, терпентинное масло и сѣрд-

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., т. 10, стр. 454.

стый углеродъ не растворяютъ его; амилаовый алкоголь и хлороформъ растворяютъ его въ гораздо меньшей мѣрѣ, чѣмъ алкоголь и вода. По видимому, онъ разлагается отъ жара. Соли его съ кислотами азотной, сѣрной, соляной и уксусной способны къ кристаллизаціи.

Концентрированная сѣрная кислота окрашиваетъ его великолѣпнымъ синимъ цвѣтомъ; при употребленіи чистой кислоты я замѣчалъ появленіе только весьма слабаго блѣдно-фіолетоваго окрашиванія, которое черезъ 1½ часа становилось темнѣе съ болѣе красноватымъ оттѣнкомъ, черезъ 2 часа переходило въ грязноватокрасное окрашиваніе, а черезъ 5 часовъ въ розовокрасное; послѣдній оттѣнокъ былъ замѣтенъ даже по прошествіи 24 часовъ. Реакція великолѣпно удавалась еще и при 0,00006 грам. курарина. Лучше всего она получается въ томъ случаѣ, когда жидкость, обработанную разведенной сѣрной кислотой, нагреваютъ въ водяной банѣ для выпариванія воды. Во всякомъ случаѣ въ этой реакціи замѣчаемъ существенное отличіе отъ стрихнина. Эрдмановскій реактивъ даетъ, по моимъ опытамъ, сначала буроватофіолетовое, позднее чисто фіолетовое окрашиваніе (отличіе отъ бруцина). Концентрированная азотная кислота сообщаетъ пурпуровое окрашиваніе (отличіе отъ стрихнина). Сѣрная кислота и хромокислое кали даютъ окрашиваніе, сходное съ окрашиваніемъ отъ стрихнина, съ тѣмъ только отличіемъ, что окрашиваніе отъ курарина гораздо постояннѣе (см. § 170). Предѣлъ чувствительности находится при 0,00012 грам. курарина.

О реакціяхъ съ хлористой платиной, молибденофосфорной кислотой, дубильной кислотой и двойной солью іодистаго кали съ іодистымъ висмутомъ было говорено уже ранѣе. Хлористая платина даетъ еще осадки изъ растворовъ, крѣпостью 1 : 10000 при содержаніи 0,00006 грам., а сулема даетъ осадокъ еще при 0,00048 грам. Двуххромокислое кали (но не нейтральная соль) даетъ *аморфный* осадокъ, который, будучи обработанъ вскорѣ послѣ осажденія сѣрной кислотой, становится синимъ, а при сохраненіи вскорѣ разлагается (Флювигеръ).

Хлорная вода не измѣняетъ курарина замѣтнымъ образомъ, такъ что, послѣ предварительной обработки ею, амміакъ одинъ или съ желѣзистоціанистымъ калиемъ, не даетъ никакихъ цвѣтныхъ измѣненій.

Особенно характеристично для курарина его *физиологическое дѣйствіе* на лягушекъ и другихъ животныхъ, какъ это описано Клодъмъ Бернаромъ ¹⁾, Пеликаномъ ²⁾, Келликеромъ ³⁾, Биддеромъ, Беллендорфомъ ⁴⁾ и другими. Уже весьма малыя количества раствора его, будучи введены подъ кожу, совершенно прекращаютъ дыхательную дѣятельность, тогда какъ сокращенія сердца продолжаютъ, равно какъ и перисталтическія движенія кишекъ, и мышцы сохраняютъ свою чувствительность къ электрическимъ раздраженіямъ. Зрачки у животныхъ, которымъ введенъ кураринъ подъ кожу или черезъ ротъ, обыкновенно являются расширенными ⁵⁾.

Изъ опытовъ, которые я производилъ вмѣстѣ съ Кохомъ надъ животными, слѣдуетъ, что кураринъ, употребленный или черезъ ротъ, или въ видѣ подкожнаго впрыскиванія, попадаетъ въ кровь, по крайней мѣрѣ, отчасти не разлагаясь, изатѣмъ снова выводится

¹⁾ L. c., также *Comp. rend.*, т. 31, стр. 533.

²⁾ *Beiträge zur gerichtlichen Medicin*, Вюрцбургъ, 1858.

³⁾ *Virchow's Arch.*, т. 10, стр. 1.

⁴⁾ *Physiol. Unters. über die Wirkksamk. des amerik. Pfeilgiftes*. Inaug.-Diss., Дерптъ, 1865.

⁵⁾ Примѣчаніе 1. Для меня было весьма важно убѣдиться, можно ли изъ гниющихъ животныхъ смѣсей, въ которыхъ можетъ быть открыто присутствіе гнилостнаго яда, извлечь этотъ ядъ по отѣлительнымъ способамъ, прилагаемымъ къ большинству алкалоидныхъ ядовъ; это было необходимо для устраненія всякихъ сомнѣній при употребленіи алкалоида, изолированнаго посредствомъ этихъ способовъ изъ частей тѣла для физиологическихъ опытовъ. Для разрѣшенія этого вопроса я употреблялъ жидкость, полученную изъ крови такимъ-же образомъ, какъ ее получалъ н-ръ Бергманъ и нѣкоторые изъ его учениковъ при своихъ изслѣдованіяхъ о гнилостномъ ядѣ, и убѣждался въ присутствіи названнаго яда особенными физиологическими опытами. Ни изъ кислой, ни изъ щелочной водной жидкости при взбалтываніи ея съ петролевымъ эфиромъ, бензиномъ, амилымъ алкоголемъ и хлороформомъ, не могло быть получено такого вещества, которое, при подкожномъ употребленіи на лягушкахъ, вызывало бы какое-либо замѣтное дѣйствіе. Точно также изолированныя такимъ образомъ вещества (большую частью летучія жирныя кислоты) не давали никакихъ химическихъ реакцій съ важѣйшими реактивами на алкалоиды. Обработанная названными реактивами водная жидкость содержала еще, какъ показала Бергманъ, гнилостный ядъ. Если я обрабатывалъ такимъ-же образомъ полученный остатокъ алкоголя и т. д., какъ это нужно для очищенія курарина, то также не получалъ никакого вещества, которое оказывало бы на лягушку физиологическое дѣйствіе. Конечно, изъ гниющихъ дрожжей можно было бы получать такимъ образомъ гнилостный ядъ. См. у Берманна: *Zur Kenntniss d. putriden Infection*, Дерптъ, 1868 и *Med. Centrbl.*, 1868, n° 32.

отчасти съ мочою, отчасти съ кишечными испражнениями. Часть курарина, введеннаго чрезъ ротъ, по видимому, остается въ кишечномъ каналѣ, не всасываясь. Часть, попавшая въ кровь, отчасти отлагается въ печени. При посредствѣ желчи часть алкалоида и при подкожномъ впрыскиваніи попадаетъ въ кишечный каналъ. То, что моча кураризованныхъ животныхъ оказываетъ дѣйствіе курарина, было замѣчено уже Тардѣ и Биддеромъ, а то, что она болѣею частію даетъ реакціи на сахаръ, наблюдали Тардѣ и Руссенъ. Хотя пытались отрицать содержаніе сахара и объясняли дѣйствіе на щелочной растворъ мѣди присутствіемъ алкалоида, но я долженъ стать на сторону Тардѣ и Руссена, такъ какъ я убѣдился, что кураринъ не дѣйствуетъ восстанавливающимъ образомъ на щелочной растворъ мѣди.

Примѣчаніе 2. Пѣкоторые азіатскіе стрѣльные яды, напримѣръ, антиаръ (молочный сокъ отъ *antiaris toxicaria* Лепепе) содержатъ принадлежащее къ сердечнымъ ядамъ неалкалоидное вещество—антиаринъ, иногда одинъ, иногда вмѣстѣ съ стрихниномъ.

Антиаринъ, безазотистый глюкозидъ, кристаллизуется въ чешуйкахъ, не имѣетъ запаха, имѣетъ нейтральную реакцію. При 223° онъ плавится, при 245° разлагается. Онъ растворимъ въ 251 чч. воды, имѣющей температуру 22°, и въ 27 чч. кипящей воды, въ 70 чч. алкоголя и въ 2800 чч. эвпра. Разведенныя кислоты и щелочи растворяютъ его; въ концентрированной сѣрной кислотѣ, а также въ азотной онъ растворяется безъ всякаго окрашиванія. Специфическія химическія реакціи его неизвѣстны. Антиаринъ угнетаетъ не только дыханіе, но также и сердечную дѣятельность. См. *Zeitschr. d. allgem. oesterreich. Apothekervereins*, 1869, стр. 92.

Примѣчаніе 3. *Динглюссинъ*, присутствіе котораго замѣтилъ Дедюлинъ въ *synoglossum officinale* L., и который, по Бухгейму и Лоозу, встрѣчается, по видимому, также въ *echium vulgare* L. и въ *anemusa officinalis* L., не можетъ быть изолируема также, какъ кураринъ. Слѣдуя способу, употребляемому для открытія курарина, мы не получили изъ корня *synoglossi officinalis* никакого дѣйствующаго алкалоида. Вообще послѣдній не былъ еще полученъ въ чистомъ видѣ, хотя опыты Бухгейма и Лооза показываютъ, что онъ осаждается дубильной кислотой и молибденофосфорной кислотой, что онъ можетъ быть медленно извлекаемъ эвпромъ изъ спиртнаго раствора, что изъ эвпра онъ снова переходитъ въ разведенную фосфорную кислоту и что онъ дѣйствуетъ менѣе энергично, чѣмъ кураринъ. (См. *Дедюлинъ*, *Med. Centralb.* 1868, стр. 211, и *Бухгеймъ*, «*Die pharmacolog. Gruppe des Curarins*», стр. 14.)

Примѣчаніе 4. *Саламандринъ*, алкалоидная составная часть яда саламандры и жабы, былъ изслѣдованъ Залѣскимъ. Онъ легко растворимъ въ водѣ, имѣетъ щелочную реакцію, осаждается молибденофосфорной кислотой и хлористой платиной. Абсолютный алкоголь и эвпръ, по видимому, не растворяютъ его. О дальнѣйшихъ подробностяхъ см. подлинную статью въ *Hoppe-Seyler's Med.-chem. Untersuch.*, тет. 1, стр. 85.

Различія между курариномъ, метилстрихниномъ и этилстрихниномъ видны уже изъ сказаннаго въ § 170. (см. также примѣчаніе). Я прибавлю еще къ этому, что названныя алкалоидныя производныя не даютъ краснаго окрашиванія съ одной сѣрною кислотой.

Алкалоиды хинной корки: хининъ, хинидинъ и цинхонинъ.

§ 180. Вслѣдъ за алкалоидами чебуху мы помѣщаемъ нѣсколько алкалоидныхъ веществъ, которыя по своему дѣйствию едва ли могутъ быть относимы къ ядамъ въ тѣсномъ смыслѣ слова, но которыя должны быть описаны по частому своему употребленію въ медицинѣ и ради возможности отдѣленія ихъ при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ. Названныя алкалоиды представляютъ, какъ извѣстно, существенныя составныя части *хинныхъ корокъ*, собираемыхъ отъ различныхъ видовъ рода цинхоны (*cortices chinae regii seu flavi, fusci seu grisei et rubri*), и нѣкоторыхъ приготовляемыхъ изъ нихъ лѣкарственныхъ веществъ. Они употребляются въ медицинѣ не только въ *чистомъ видѣ*, но также, особенно хининъ, и въ формѣ *простыхъ* (сѣрнокислой солянокислой, фосфорнокислой, мышьяковокислой, мышьяковистокислой, уксуснокислой, лимоннокислой и мочевиной) или *двойныхъ солей* (*chininum ferro-citricum* и т. д.). Содержаніе алкалоидовъ въ хинныхъ коркахъ колеблется отъ 0,5 до 5%. Вообще красныя корки наиболѣе богаты алкалоидами; въ желтой коркѣ количество хинина преобладаетъ надъ цинхониномъ; въ бурыхъ коркахъ хины преобладаетъ, наоборотъ, цинхонинъ.

Хотя вслѣдствіе неосторожнаго употребленія хинина не разъ замѣчали уже развитіе неблагопріятныхъ припадковъ у человѣка, но до сихъ поръ еще подобные случаи рѣдко были предметомъ изслѣдованія судебного химика. Въ такомъ случаѣ ему могъ бы быть предложенъ вопросъ, содержало ли лѣкарство, остатки котораго сохранились, предписанное врачомъ количество хинина, или нѣтъ.

Относительно *дѣйствія* хинныхъ алкалоидовъ, особенно когда они даются въ большихъ приемахъ, ссылаемся на руководства фармакологіи. См. Arch. f. Phys., г. 2, стр. 295, ib, стр. 200 и г. 3, стр. 93. Последнія двѣ работы принадлежатъ Кернеру и имѣютъ цѣлю изучить способы *нахожденія* хинина, пути его

всасыванія и выдѣленія, а также способы количественнаго опредѣленія. Изъ этихъ работъ видно, что хининъ болѣею частию быстро переходитъ изъ желудка въ кровь, что въ крови онъ болѣею частию испытываетъ химическое превращеніе, вслѣдствіе котораго происходитъ новое тѣло, вѣроятно, гидроксильхининъ. Послѣдній раздѣляетъ реакціи хинина съ хлорной водой и амміявомъ и съ хлорной водой и красной кровяной солью, флуоресцируетъ также, какъ и хининъ, но не имѣетъ уже горькаго вкуса и обладаетъ инымъ дѣйствіемъ. Онъ выводится изъ тѣла болѣею частию (до 90%) съ мочою. Небольшія количества находятся также въ каловыхъ массахъ. Хотя нѣкоторое время полагали, что хининъ вообще не всасывается изъ кишечнаго канала, но Іогансонъ доказалъ несправедливость этого мнѣнія.

Вмѣстѣ съ послѣднимъ я изслѣдовалъ распредѣленіе цинхонина въ тѣлѣ животнаго ¹⁾. Опыты наши подтвердили, что цинхонинъ обладаетъ болѣе сильнымъ физиологическимъ дѣйствіемъ, чѣмъ хининъ. Всасываніе, распредѣленіе въ тѣлѣ и выдѣленіе происходятъ довольно сходно съ хининомъ. А именно, цинхонинъ превращается въ крови въ новое алкалоидное вещество, не имѣющее горькаго вкуса, легко растворимое въ чистой водѣ и труднѣе въ подкисленной, такъ что изъ водныхъ растворовъ онъ отчасти можетъ быть осаждаемъ кислотами. Вещество это отчасти выдѣляется съ мочою и въ незначительномъ количествѣ съ каловыми изверженіями. Въ слюнѣ оно также можетъ быть найдено.

§ 181. Объ *отдѣленіи* хинныхъ алкалоидовъ здѣсь должно сказать слѣдующее. Способъ Эрдмана-Узляра и видоизмѣненіе моего способа, при которомъ, какъ извлекающее средство, употребляется хлороформъ, легко даютъ всѣ три алкалоида. (Только цинхонинъ въ видѣ незначительныхъ слѣдовъ переходитъ въ хлороформъ и изъ кислаго раствора). Способъ съ бензиномъ (нагрѣтымъ), хотя тоже даетъ всѣ три алкалоида, но цинхонинъ весьма легко кристаллизуется изъ раствора и именно при охлажденіи. Поэтому взбалтываніе должно бы производить при температурѣ, близкой къ точкѣ кипѣнія цинхонина, и

¹⁾ Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 96 и Іогансонъ, Beitr. z. Kenntniss der Cinchoninresorption, Diss., Дерптъ, 1870.

раздѣленіе водной жидкости и бензина слѣдовало бы производить также при высокой температурѣ. Петролевый эфиръ пригоденъ только для отѣскиванія хинина, и растворъ послѣдняго вскорѣ выдѣляетъ часть алкалоида въ кристаллическомъ видѣ; поэтому петролевый эфиръ можетъ быть употребляемъ съ необходимыми предосторожностями только тамъ, гдѣ уже а priori можно исключить другіе алкалоиды. Способъ Стаза можетъ быть примѣняемъ только для отдѣленія хинина и хинидина. Образующійся въ тѣлѣ продуктъ разложенія цинхонина легче можетъ быть извлекаемъ бензиномъ, чѣмъ самый цинхонинъ.

§ 182. Въ томъ, что мы дѣйствительно имѣемъ дѣло съ алкалоидами хины, мы убѣждаемся слѣдующими ихъ свойствами.

Хининъ получается при выпариваніи его растворовъ въ алкоголь, эфиръ, амилловомъ алкогольѣ, хлороформѣ или бензинѣ ¹⁾ въ видѣ аморфной, безцвѣтной массы, которая при осторожномъ нагреваніи плавится въ безцвѣтную жидкость, на воздухѣ постоянна, не имѣетъ запаха, очень горька на вкусъ и окрашиваетъ красный лакмусъ въ синій цвѣтъ. Изъ теплаго петролевого эфира онъ выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ. Онъ растворяется въ 1667 чч. холодной воды и въ 902,5 чч. кипящей воды. Абсолютный алкоголь и спиртъ, имѣющій крепость, 90° по Тр., растворяетъ его весьма легко; разведенный спиртъ растворяетъ меньше: спиртъ уд. в. 0,936 растворяетъ при обыкновенной температурѣ 3,3%, при температурѣ кипѣнія около 50%. Эфиръ растворяетъ 1,66%. Хлороформъ растворяетъ, по Петтенкоферу, 55% (по Шляпперту 15,2%); бензолъ также растворяетъ значительное количество. Растворы хинина вращаютъ плоскость поляризаціи влево при $+15^{\circ}$, $[\alpha]_D^{15} = -165,79$. Растворы солей обладаютъ болѣею вращающею способностью (обратно солямъ стрихнина и бруцина). Водные растворы представляютъ извѣстную флуоресценцію съ синимъ оттѣнкомъ ²⁾. При нагреваніи хининъ не возгоняется; онъ плавится, затѣмъ бурбѣтъ и сгораетъ, оставляя объемистый уголь.

¹⁾ Свойство это принадлежитъ бензинному раствору, выпариваемому въ теплѣ. Выпариваемый при обыкновенной температурѣ онъ оставляетъ кристаллы хинина.

²⁾ Флюккгеръ говоритъ, что по этому явленію можно открыть присутствіе хинина въ растворахъ даже при $1/1000000$. Въ присутствіи свободной кислоты, если подвергать растворъ непосредственному дѣйствію солнечныхъ лучей на подкладкѣ изъ черной бумаги, можно открыть даже $1/1000000$; заставляя свѣтъ падать съ боку чрезъ двояко-выпуклую чечевицу, даже $1/2000000$. Малѣйшія количества можно открыть въ сѣрнокисломъ растворѣ, пропуская посредствомъ чечевицы свѣтъ магнія. Въ недавнее время Бенсъ Джонсъ изолировалъ, какъ онъ утверждаетъ, изъ почекъ выспяхъ животныхъ, вещество, которое флуоресцируетъ точно также, какъ хининъ, и вообще по нѣкоторымъ реакціямъ сходно съ хининомъ. Онъ извлекаетъ почки водой, содержащей весьма незначительное количество сѣрной кислоты, нейтрализуетъ профильтрованную вытяжку натроннымъ гидратомъ и взбалтываніемъ съ эфиромъ

Разведенныя кислоты, серная, азотная, соляная и т. д. легко растворяют хинин; из вслѣдующихъ разведенныхъ растворовъ онъ можетъ быть отчасти осажденъ при нейтрализаціи амміакомъ или тѣмъ же калі, углекислыми щелочами, а также известью, магнезійей и т. д., при чемъ онъ выдѣляется кристаллическимъ, съ большимъ или меньшимъ содержаніемъ кристаллизационной воды. Избытокъ осаждающаго средства снова растворить часть или весь хининъ. Даже растворъ нитратыри и известковая вода болѣе растворяют хинина, чѣмъ чистая вода ¹⁾. Двууглекислыми соли щелочей тотчасъ-же даютъ осадки, въ случаѣ, если растворъ разведенъ не болѣе, какъ 1:100; постепенно, въ теченіи 1—2 часовъ, могутъ давать осадки даже растворы 1:150, а чрезъ 12—24 часа 1:200 (отличіе отъ стрихнина и бруцина). Горькій вкусъ хинина становится незамѣтнымъ, по Флюккигеру, въ растворахъ крѣпостью 1:100000.

Кромѣ названныхъ уже *реакцій* хинина съ главными реактивами группы, должно въ особенности обратить вниманіе на слѣдующія:

1) Растворы солей хинина (при 1 : 5000) не окрашиваются и не мутятся отъ *хлорной воды*. Если же къ такому раствору хинина, обработанному небольшимъ избыткомъ хлорной воды ²⁾ прибавить затѣмъ амміака, то онъ выдѣляетъ зеленые хлопья, которые растворяются въ избыткѣ амміака въ красивую смарагдово-зеленую жидкость. Растворъ этотъ при точной нейтрализаціи кислотой получаетъ небесноглубой цвѣтъ, переходящій при пересыщеніи въ фіолетовый до огненнокраснаго. Амміакъ дѣлаетъ его снова зеленымъ. Подобно тому какъ хининъ (и другіе хинные алкалоиды), если они не взяты въ очень большихъ количествахъ, не нарушаютъ реакціи стрихнина съ серной кислотой и перекисью марганца, точно также и стрихнинъ въ свою очередь не нарушаетъ этой реакціи хинина (и хинидина). Можно открыть даже 0,005 грам. хинина въ присутствіи такого-же количества стрихнина.

2) Если прибавить къ раствору (до 1 : 2500) въ хлорной водѣ

ромъ извлекаетъ «животный хининъ». До сихъ поръ при изслѣдованіи животныхъ веществъ на алкалоды по изложеннымъ мною способамъ, я не встрѣчалъ этого вещества и потому не опасаясь пока, чтобы при открытіи хинина оно могло дать поводъ къ ошибкамъ, особенно потому, что въ рѣдкихъ только случаяхъ при изслѣдованіи на алкалоиды приходится употреблять я почку.

¹⁾ О различныхъ отношеніяхъ сернокислыхъ солей хинина, хинидина и цинхонина къ амміаку и объ основаніи на этомъ способѣ различенія ихъ см. у Кернера, *Zeitschr. f. anal. Chemie*, Jahrg., 1, стр. 150.

²⁾ Слишкомъ малое количество хлорной воды даетъ зеленовато бѣлый осадокъ, слишкомъ большое желтое окрашиваніе. Бромовая вода можетъ, по Флюккигеру, замѣнять хлорную воду.

небольшое количество красной кровяной соли и затѣмъ немного амміака, то появляется темнокрасное окрашиваніе.

3) Иодная кислота разлагается хининомъ съ выдѣленіемъ іода; выдѣленный іодъ можетъ быть узнанъ по своему окрашиванію крахмального клейстера или по фіолетовому окрашиванію, которое онъ сообщаетъ сѣрнистому углероду или хлороформу при взбалтываніи съ послѣдними.

4) Изъ растворовъ хинина пяти-сѣрнистый калий выдѣляетъ красный осадокъ, подобный терпентину.

5) Цианистый калий окрашиваетъ растворы хинина въ красный цвѣтъ.

§ 183. Изъ солей хинина особеннаго вниманія заслуживаетъ *основная сернокислая соль*, какъ наиболее употребительная. Она кристаллизуется въ бѣлыхъ гибкихъ шелковистыхъ иглахъ, трудно растворима въ чистой водѣ и легко въ подкисленной. Спиртъ уд. в. 0,85 растворяетъ приблизительно равное своему вѣсу количество хинина.

§ 184. Хинидинъ (бета-хининъ, конхининъ, цинхотинъ)¹⁾ Основаніе это въ большинствѣ своихъ свойствъ сходно съ хининомъ: оно раздѣляетъ именно реакціи съ хлорной водой, красной кровяной солью и амміакомъ (послѣдняя реакція обнаруживается сильнѣе, чѣмъ при хининѣ, при чемъ происходитъ выдѣленіе бурныхъ хлопьевъ). Хинидинъ точно также обладаетъ щелочной реакціей, въ водныхъ растворахъ флуоресценціей, горькимъ вкусомъ и т. д.

Главное различіе между хининомъ и хинидиномъ заключается въ болѣе сильной склонности послѣдняго выпасть *въ кристаллическомъ видѣ* изъ алкогольных и эфирныхъ растворовъ при ихъ выпариваніи, въ отношеніи къ свѣту (хинидинъ въ спиртномъ растворѣ вращаетъ плоскость поляризаціи *вправо* (α) = 260,65), въ меньшей растворимости хинидина въ водѣ (для чего потребно 1680 чч. холодной воды) и въ водномъ амміакѣ²⁾. Кислый углекислый натръ не выдѣляетъ его изъ растворовъ на холоду, но выдѣляетъ при нагреваніи. Аморфный въ началѣ осадокъ становится затѣмъ кристаллическимъ.

Хинидинъ растворяется при 10° Ц. въ 76,4 чч. эфира и въ 19,7 чч. алкоголя, крѣпостью въ 80%. Солянокислое соединеніе его растворимо при 10° въ 325 чч. эфира (такое-же соединеніе цинхонидина гораздо растворимѣе). Нейтральная ацетокислая соль почти нерастворима въ растворахъ сегнетовой соли и (при 10°) растворима только въ 1265 чч. воды соотвѣт-

¹⁾ О различныхъ видоизмѣненіяхъ, описанныхъ Кернеромъ, какъ α , β , γ хинидинъ, здѣсь нѣтъ надобности говорить. Последнее изъ нихъ Гессе считаетъ за кристаллическій хининъ, а β —хинидинъ за конхининъ (см. *Annal. d. Chem. u. Ph.*, 1873, т. 166, стр. 217).

²⁾ См. *Кернеръ*, I. с.

ственная соль цинхонина требует при 16° 33,6 чч.). Петролевый эфир растворяет только аморфный хинидин и то лишь в весьма небольшом количестве.

Наконец, хинидин отличается от всех других хинных алкалоидов тем, что в нейтральных его растворах точно нейтрализованный раствор иодистого калия производит белый порошкообразный осадок.

§ 185. Цинхонин отличается от хинина (и хинидина) следующими особенностями:

Он легко кристаллизуется (из спиртного раствора) в белые постоянные на воздухе иглы дву- или одночленной системы, не содержащих воды. Из водных растворов его солей он также осаждается основаниями в виде безводных кристаллов. Он возгоняется при 220°, плавится при 150°, при охлаждении снова затвердевает в кристаллическую массу; вращает плоскость поляризации *справа* (α) $j = 226,48$ (в спиртном растворе). В воде он растворяется трудно ¹⁾ (при +10° в 3810 чч. и в 2300 кипящей воды). Спирт (уд. в. 0,852) растворяет при +29° Ц. 0,79%, при температурах кипения значительно больше, так что насыщенный при кипении раствор при охлаждении выделяет часть алкалоида (в кристаллическом виде). Абсолютный алкоголь растворяет при 17° Ц. 0,8%. Эфир уд. в. 0,7305 растворяет при +20° Ц. 0,29% (по Гессе; другие авторы находили растворимость гораздо меньшую); во всяком случае в этой жидкости он гораздо труднее растворим, чем хинин. Хлороформ растворяет, по Удемансу, 0,28% ²⁾; хлороформ, содержащий алкоголь, растворяет больше. Петролевый эфир растворяет только следы аморфного цинхонина; бензин растворяет его при нагревании, но при охлаждении снова выделяет почти весь алкалоид в кристаллическом виде. Водные растворы солей цинхонина не флуоресцируют. Будучи растворен в воде, содержащей серную кислоту, он осаждается кали, натром, аммиаком, углекислыми щелочами, при чем осадки растворяются в избытке осаждающей жидкости. Кислые углекислые щелочи дают тотчас же осадки из растворов при разведении (до 1 : 200).

Цинхонин, растворенный в хлорной воде, дает с аммиаком белый осадок; зеленого окрашивания, замечаемого при хинине и при хинидине, не бывает: равным образом цинхонин не дает реакции с хлорной водой, красной кровяной солью и аммиаком.

Об отношении к двойной соли цианиста калия и цианистой платины, к хлористой платине, хлористому золоту, пикриновой

¹⁾ Напротив, основная сернистая соль растворяется в воде гораздо легче, чем соль хинина (в 34 чч.).

²⁾ Так называемый β цинхонин растворяется только в 268 чч. хлороформа.

кислотъ, дубильной кислотъ ¹⁾ и т. д. было уже говорено при описаніи главныхъ реактивовъ группы. Чувствительность реакцій слѣдующая:

Двойная соль іодистаго калия и іодистой ртути (соль окиси) даетъ еще въ $\frac{1}{10}$ куб. сантим. раствора 1 : 600000 опалесценцію.

Въ порціяхъ, равныхъ $\frac{1}{10}$ куб. сантим.:

Молибденовофосфорная кислота при 1 : 500000 даетъ опалесценцію, при 1 : 400000 — слабую муть, при 1 : 200000 — явственное помутнѣніе. Также дѣйствуетъ двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута.

Пикриновая кислота даетъ при 1 : 200000 незначительное помутнѣніе, при 1 : 100000 — явственную мутность, исчезающую при избыткѣ реактива.

Хлористое золото даетъ при 1 : 200000 замѣтную мутность, при 1 : 100000 — слабое помутнѣніе.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго кадмія даетъ при 1 : 500000 значительный осадокъ, при 1 : 400000 — постепенно развивающееся помутнѣніе.

Дубильная кислота производитъ при 1 : 40000 только по прошествіи, приблизительно, одной минуты слабое помутнѣніе.

Судема слабо дѣйствуетъ даже и при 1 : 10000.

Хлористый палладій (соль закиси) и хлористая платина (соль окиси) дѣйствуютъ при 1 : 500; впрочемъ первое соединеніе можетъ дѣйствовать и при большемъ разведеніи, но не далѣе 1 : 1000.

Двухромовое кали не даетъ даже въ растворахъ 1 : 500 никакого помутнѣнія.

При всѣхъ этихъ пробахъ алкалоидъ былъ растворимъ въ разведенной сѣрной кислотѣ (1 : 50).

Іодная настойка выдѣляетъ изъ солянокислыхъ растворовъ цинхонина бурый осадокъ, вскорѣ кристаллизующійся. Точно также іодъ въ растворѣ іодистаго калия даетъ осадокъ (при 1 : 500000). Послѣдняго рода осадокъ обезцвѣчивается сѣрноватистокислымъ натромъ, при чемъ выдѣляется чистый цинхонинъ.

Остальныя реакціи:

1) Іодная кислота разлагается цинхониномъ съ выдѣленіемъ іода.

¹⁾ Галусовая кислота не даетъ осадка.

2) Хлористый кадмій даёт бѣлый кристаллизующійся осадокъ.

3) Желтая кровяная соль (не должно быть избытка кислоты) даёт желтовато-бѣлый осадокъ, исчезающій при нагреваніи, но снова появляющійся при охлажденіи (въ кристаллическомъ видѣ); (хининъ даёт только аморфный осадокъ). Въ растворахъ 1 : 500 не образуется осадка.

4) Роданистый калий выдѣляетъ (изъ воднаго раствора) бѣлый творожистый осадокъ, кристаллизующійся при стояніи, растворяющійся при нагреваніи и легко растворимый въ алкогольѣ. И этотъ осадокъ не появляется болѣе при 1 : 500.

5) Пятисѣрнистый калий даёт бѣлый осадокъ.

6) Растворъ клея не осаждается цинхониномъ.

§ 186. *Отдѣленіе хинина отъ стрихнина* можетъ быть произведено на основаніи болѣе растворимости перваго въ абсолютномъ алкогольѣ, а въ болѣе концентрированныхъ растворахъ на основаніи осаждаемости хинина изъ растворовъ, подкисленныхъ сѣрной кислотой, посредствомъ кислаго углекислаго натра. Последнимъ обстоятельствомъ можно воспользоваться и тогда, когда нужно отдѣлить *хининъ отъ бруцина*. *Хинидинъ* и въ этихъ случаяхъ относится вообще сходно съ хининомъ, но здѣсь должно обратить вниманіе на различныя отношенія алкалоидовъ къ петролевому эфиру, которыми можно бы воспользоваться, какъ для отлеченія *хинина отъ хинидина* и *цинхонина*, такъ и для отличія *цинхонина и хинидина отъ стрихнина и бруцина*. Впрочемъ, *стрихнинъ и бруцинъ* могутъ быть также отдѣлены отъ *цинхонина* и на основаніи наклонности послѣдняго тотчасъ-же осаждаться изъ холоднаго сѣрнокислаго раствора отъ кислаго углекислаго натра. Объ отдѣленіи алкалоидовъ хины отъ бураина все необходимое сказано уже выше (см. §§ 158 и 161).

§ 187. Постоянство хининовыхъ алкалоидовъ во всякомъ случаѣ значительно меньше постоянства стрихнина. Водные растворы ихъ солей уже черезъ короткое время разлагаются, при чемъ часто бурбуютъ и выдѣляютъ бурныя массы. Впрочемъ, даже изъ смѣси 0,02 грм. сѣрнокислаго цинхонина со 100 куб. сантим. крови часть алкалоида можетъ быть снова получена.

§ 188. Въ большинствѣ своихъ свойствъ сходный съ цинхониномъ *цинхонидинъ* вращаетъ плоскость поляризаціи влево $[\alpha]_D^{20} = -112,49^\circ$ (въ кисломъ растворѣ отклоненіе сильнѣе). Онъ растворяется въ 2380 чч. воды, имѣющей температуру 17° ; растворы его мало горьки.

§ 189. *Хиноидинъ*, получаемый на фабрикахъ хинина, какъ побочный продуктъ, и употреблявшійся иногда въ медицинѣ, можетъ быть считаемъ смѣсью различныхъ видоизмѣненій хининовыхъ алкалоидовъ со смолистыми веществами. Изъ старыхъ образчиковъ этого вещества можно еще иногда посредствомъ бензина и т. д. извлечь кристаллическіе алкалоиды. Препараты же новейшей фабрикаціи содержать, кажется, только аморфныя части. Хиноидинъ имѣетъ бурый цвѣтъ и смолистый видъ; въ чистой водѣ нерастворимъ, легко растворяется въ водѣ, подкисленной сѣрной кислотой, а также въ алкогольъ и эфиръ. При нейтрализаціи кислаго воднаго раствора отчасти выдѣляется. Изъ кислаго раствора не можетъ быть совершенно удаленъ посредствомъ бензина и т. д., но при нейтрализаціи амміакомъ часть его можетъ переходить въ бензинъ. Имѣетъ сильный горькій вкусъ. Объ отношеніи его къ молибденофосфорной кислотѣ и т. д. см. § 159.

Коффеинъ (теинъ) и теоброминъ.

§ 190. Тѣ же самыя причины, которыя заставляли насъ говорить о хининовыхъ алкалоидахъ, побуждаютъ коснуться вкратцѣ и этихъ растительныхъ основаній, встрѣчающихся въ нѣкоторыхъ вкусовыхъ и лѣкарственныхъ веществахъ, несмотря на то, что они, по крайней мѣрѣ у высшихъ животныхъ, производятъ припадки отравленія только въ относительно большихъ приѣмахъ. О судьбѣ ихъ послѣ введенія въ организмъ мы знаемъ лишь весьма немного.

Штраухъ ¹⁾ произвелъ нѣсколько опытовъ, которые доказываютъ, что при употребленіи очень большихъ количествъ коффеина происходитъ переходъ алкалоида въ мочу; это наблюденіе и нѣкоторыя сообщенія Швенгерта послужили поводомъ къ составленію мнѣнія, будто бы и при каждомъ питіи кофе или чая въ мочу долженъ переходить алкалоидъ. Между тѣмъ по опытамъ Нейбауера и Альмена, повтореннымъ мною, можно считать доказаннымъ, что обыкновенно употребляемые количества кофе и чая не даютъ коффеина въ мочѣ.

Коффеинъ (теинъ, гуаранинъ) былъ до сихъ поръ находимъ, кромѣ *сѣмянъ и листьевъ кофейнаго дерева* (кофейные бобы со-

¹⁾ Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm., т. 16, стр. 171.

держатъ среднимъ числомъ 1⁰/о) и листья чайнаго куста (отъ 1,5 до 4⁰/о), также въ плодахъ *paulliniaesorbilis* Mart. и въ получаемомъ изъ нея средствѣ гуарана (1—5⁰/о), въ листьяхъ и молодыхъ побѣгахъ отъ *ilex paraguayensis* Hook (Парагвайскій чай—0,5—0,8⁰/о), въ *ilex Cassine* (0,122⁰/о), въ листьяхъ отъ *cyclopia genistoides* (0,13⁰/о) и въ сѣменахъ отъ *cola acuminata* R. Br. (2⁰/о); теоброминъ до сихъ поръ найденъ только въ сѣменахъ отъ *theobroma cacao*, въ такъ называемыхъ бобахъ какао (среднимъ числомъ 1,5⁰/о).

§ 191. Для обоихъ, вообще сходныхъ и родственныхъ, алкалоидовъ характерна большая склонность возгоняться при повышенной температурѣ и, далѣе, малая склонность образовывать съ кислотами соли. Последнее свойство важно для насъ въ практическомъ отношеніи. Если бы мы захотѣли изолировать эти алкалоиды по предложеннымъ мною способамъ, подобно тому, какъ изолируются алкалоиды челибухи и хинной корки, то мы не достигли бы нашей цѣли. Кислый водный растворъ кофеина, будучи извлекаемъ нѣсколько разъ бензиномъ, хлороформомъ или амиловымъ алкоголемъ, отдаетъ, наконецъ, весь алкалоидъ этимъ жидкостямъ, и если, въ отношеніи къ бензину, нельзя того же самого сказать о теоброминѣ, то должно замѣтить, что этотъ алкалоидъ не переходитъ въ бензинъ и изъ щелочнаго раствора. Теоброминъ почти нерастворимъ въ этой жидкости. Если же вмѣсто бензина взять жидкость, которая растворяетъ теоброминъ (при нагреваніи), лучше всего амиловый алкоголь или хлороформъ, то и здѣсь съ кислымъ воднымъ растворомъ получаемъ тотъ-же результатъ, какъ и при кофеинѣ. Если не произведено извлеченія кислой жидкости бензиномъ или амиловымъ алкоголемъ, то, конечно, оба алкалоида переходятъ изъ щелочнаго раствора въ употребляемую растворяющую жидкость. Кофеинъ и теоброминъ не даютъ поэтому повода къ ошибкамъ при употребленіи предложеннаго мною способа для отдѣленія стрихнина и другихъ алкалоидовъ. Если желаемъ открыть кофеинъ, то должны брать первый бензиновый растворъ, получаемый при очищеніи водной вытяжки объекта ¹⁾.

¹⁾ Для полной увѣренности въ томъ, то полученъ весь кофеинъ, должно, какъ уже сказано, обрабатывать вытяжку 3 или 4 раза новыми порціями бензина, и притомъ жидкость не должна содержать слишкомъ много свободной кислоты.

Въ высшей степени характеристична наклонность кофеина выдѣляться изъ хлороформнаго или бензиннаго раствора, даже при выпариваніи въ теплотѣ, въ длинныхъ илюобразныхъ кристаллахъ. Если же должно имѣть въ виду теоброминъ, то послѣ очищенія кислой вытяжки бензиномъ, должно производить извлеченіе жидкости, нагрѣтой до 60—70° Ц., амиловымъ алкоголемъ или хлороформомъ ¹⁾. Названныя растворяющія средства, при выпариваніи (въ теплотѣ), оставляютъ теоброминъ въ кристаллическомъ видѣ, но онъ кристаллизуется далеко не такъ красиво, какъ кофеинъ. Оба алкалоида не извлекаются петролевымъ эфиромъ ни изъ кислаго, ни изъ щелочнаго растворовъ.

§ 192. Кофеинъ можетъ быть узнавъ по слѣдующимъ свойствамъ:

Онъ кристаллизуется въ бѣлыхъ илюобразныхъ или древовидныхъ массахъ (шестигранныя призмы), имѣетъ слабо-горькій вкусъ, обнаруживаетъ едва замѣтную щелочную реакцію, плавится при 177,8° Ц., возгоняется при 184,7°, не разлагаясь и не распространяя характеристическаго запаха ²⁾. Онъ растворяется въ холодной водѣ (въ 98 чч.), легко въ горячей, и кристаллизуется изъ этого раствора съ содержаніемъ воды. Винный спиртъ 85% по Тр. растворяетъ 4% кофеина (при 20° Ц.); безводный алкоголь растворяетъ меньше. Эфиръ растворяетъ около 0,33%. Бензинъ, амиловый алкоголь и хлороформъ растворяютъ значительныя количества.

Разведенныя кислоты растворяютъ кофеинъ; растворы не мутятся отъ ѣдкаго кали и т. д.; амміакъ и разведенный калийный щелокъ растворяютъ даже болѣе кофеина, чѣмъ чистая вода.

Кофеинъ, будучи нагрѣваемъ съ хлорной водой (или со смѣсью соляной кислоты и хлорноватокислаго кали), такъ чтобы жидкость постепенно испарялась, оставляетъ красно-бурную массу, которая принимаетъ съ амміакомъ великолѣпный пурпурнофіолетовый цвѣтъ. Лучше всего при небольшихъ количествахъ алкалоида выпаривать жидкость, полученную съ хлорной водой, на часовомъ стеклышкѣ и покрывать послѣднее, когда остатокъ охладится и будетъ слегка влажнымъ, стеклянной пластинкой, на которую помѣщаютъ каплю свободно испаряющагося амміака. Избытокъ амміака уничтожаетъ реакцію. Если нагрѣвать коф-

¹⁾ И здѣсь должно нѣсколько разъ употреблять поныя порціи амиловаго алкоголя, такъ какъ онъ растворяетъ за одинъ разъ только незначительныя количества алкалоида.

²⁾ При обжиганіи кофейныхъ бобовъ кофеинъ не улетучивается; въ черномъ кофе, назначаемомъ, напримѣръ, какъ противоядіе при отравленіяхъ алкалоидами, легко можно доказать по моему способу присутствіе кофеина.

феинъ съ дымящейся азотной кислотой и затѣмъ осторожно выпаривать жидкость, то получается красновато-желтый остатокъ, относящійся къ амміяку также, какъ и предъидущій. Разведенная азотная кислота даетъ, смотря по концентраціи, различные продукты разложенія. Первая изъ упомянутыхъ реакцій кофеина нарушается присутствіемъ бруцина и эметина. Стрихнинъ не препятствуетъ реакціи, такъ что даже 0,00005 грм. кофеина въ присутствіи 0,0005 грм. стрихнина могутъ быть открыты.

Остальныя реакціи:

- 1) Въ концентрированныхъ растворахъ кофеина азотнокислая окись серебра даетъ бѣлый зернистокристаллическій осадокъ.
- 2) Сулема тоже даетъ, какъ упомянуто уже выше, кристаллическія массы, весьма характеристичныя.
- 3) Хлористый палладій даетъ желтый чешуйчатый осадокъ.
- 4) Спиртный растворъ кофеина даетъ съ ціалистой ртутью кристаллическій осадокъ.

§ 193. Теоброминъ образуетъ безцвѣтный кристаллическій порошокъ (1 и 2-членной системы). Онъ имѣетъ болѣе горькій вкусъ, чѣмъ кофеинъ, возгоняется между 290—295° Ц., даже въ горячей водѣ трудно растворимъ, въ алкоголь, эфиръ и бензинъ растворимъ еще менѣе, чѣмъ въ водѣ, въ хлороформѣ и тепломъ амилловомъ алкоголь растворимъ нѣсколько легче, въ петролевомъ эфирѣ нерастворимъ.

Въ разведенныхъ кислотахъ онъ растворяется; соли его разлагаются уже водою.

Къ хлорной водѣ и амміяку онъ относится также, какъ и кофеинъ.

Остальныя реакціи:

- 1) При кипяченіи (неслишкомъ долго) съ разведенной сѣрной кислотой и перемесью свинца онъ долженъ давать (при фильтрованіи) безцвѣтную жидкость, окрашивающую кожу въ краснобурый цвѣтъ и принимающую съ магнезіей индигосинее окрашиваніе.
- 2) Кипящая баритовая вода не выдѣляетъ амміака изъ теобромина.
- 3) Азотнокислая окись серебра вообще относится къ теобромину также, какъ и къ кофеину. Сулема, хотя также даетъ осадокъ, но для того растворъ теобромина долженъ быть болѣе концентрированъ, чѣмъ растворъ кофеина.

Пиперинъ и кубебинъ.

§ 194. И эти вещества мы главнымъ образомъ потому только рассматриваемъ здѣсь, что они могутъ намъ случайно встрѣтиться при судебнохимическомъ изслѣдованіи. Какъ извѣстно, *пиперинъ* представляетъ составную часть *чернаго* (около $2\frac{1}{2}\%$), *бѣлаго* и стручковаго перца. *Кубебинъ* встрѣчается въ лѣкарственномъ веществѣ—*кубебачѣ*—(незрѣлыя ягоды отъ *cubeba officinalis* Miq.). Онъ не содержитъ азота, неядовитъ и вообще приведенъ здѣсь только потому, что можетъ быть отдѣляемъ подобно нѣкоторымъ алкалоидамъ и сходенъ съ нѣкоторыми изъ нихъ по реакціи съ сѣрной кислотой ¹⁾.

§ 195. Пиперинъ представляетъ также такого рода алкалоидъ, при которомъ примѣненіе моего отдѣлительнаго способа не даетъ повода къ смѣшенію съ стрихниномъ и т. д. Во первыхъ, самъ по себѣ, онъ чрезвычайно трудно растворимъ въ под-

¹⁾ Здѣсь же могъ бы быть описанъ и *салицинъ*, глюкозидная составная часть коры различныхъ видовъ *ивы*. Салицинъ также, какъ и продукты разложения его, салигенинъ и салиретинъ окрашиваются (довольно быстро) концентрированной сѣрной кислотой въ ярко-красный цвѣтъ и потому могутъ быть смѣшаны съ вератриномъ и нѣкоторыми другими алкалоидами. По своимъ наблюденіямъ, салицинъ, находящійся въ водной жидкости, не переходитъ въ петролевый эфиръ, бензинъ и хлороформъ, ни тогда, когда жидкость имѣетъ кислую реакцію, ни тогда, когда реакція эта щелочная. Амилловый алкоголь извлекаетъ его въ небольшихъ количествахъ, какъ изъ кислаго, такъ и изъ щелочнаго раствора. Онъ можетъ быть узнавъ по характеристическому запаху салициновой кислоты, которую онъ даетъ при нагреваніи съ разведенной сѣрной кислотой (около 1:4) и хромокислымъ кали. Если удается отогнать нѣкоторое количество образовавшейся салициновой кислоты, то послѣдняя можетъ быть узнава прибавленіемъ ничтожно малаго количества *нейтральнаго* полуторнохлористаго желѣза. Жидкость должна принять фіолетовый цвѣтъ. Окрашивание съ сѣрной кислотой наступаетъ и въ присутствіи весьма малаго количества азотной кислоты, но болѣею частью только по прошествіи нѣсколькихъ минутъ. Уже по этому одному смѣшеніе съ бруциномъ едва-ли возможно. Отъ вератрика салицинъ отличается помимо указанныхъ уже признаковъ также и отношеніемъ къ концентрированной соляной кислотѣ, которая при салицинѣ не даетъ такихъ извѣстій, какъ при вератринѣ (§ 222). Съ реактивомъ Фрѣде салицинъ даетъ красивый фіолетово-красный раскрасъ, цвѣтъ котораго гораздо постояннѣе, чѣмъ при морфинѣ. *Популинъ* также окрашивается сѣрной кислотой въ красный цвѣтъ, а реактивомъ Фрѣде — въ фіолетово-красный, но окрашивание это не такъ ярко, какъ при салицинѣ. Изъ кислой вытяжки коры тополя (собранной весной) при обработкѣ, употребляемой для изолированія алкалоидовъ, можно извлечь популинъ петролевымъ эфиромъ, бензиномъ, амилевымъ алкоголемъ и хлороформомъ.

кисленной водѣ, такъ что только малѣйшіе слѣды его переходятъ въ растворъ при обработкѣ объекта судебно-химическаго изслѣдованія разведенными кислотами. Но даже и малѣйшее количество алкалоида, раствореннаго или взвѣшеннаго въ *кислой* водной жидкости, извлекается взбалтываніемъ послѣдней съ бензиномъ, амиловымъ алкоголемъ, хлороформомъ или (постепенно) съ теплымъ петролевымъ эфиромъ.

Если бы мы пожелали когда-либо открыть пиперинъ, то должно остатокъ объекта, нерастворимый въ кислой водѣ, высушить, измельчить, обработать при высокой температурѣ алкоголемъ, крѣпостью отъ 90 до 95% по Тр., въ которомъ пиперинъ легко растворяется, выпарить до-суха процѣженную настойку съ прибавленіемъ фѣдкой извести, а полученный остатокъ снова извлечь алкоголемъ (бензиномъ или теплымъ петролевымъ эфиромъ). При выпариваніи растворовъ его въ петролевомъ эфирѣ онъ составляетъ великолѣпные кристаллы.

Пиперинъ кристаллизуется изъ алкоголя и такъ далѣе въ видѣ желтоватыхъ кристалловъ, принадлежащихъ къ ромбической системѣ. Онъ имѣетъ нейтральную реакцію и только чрезъ нѣкоторое время вызываетъ во рту острый вкусъ, сразу замѣтный въ спиртномъ растворѣ. По отношенію къ упомянутымъ уже свойствамъ растворимости должно еще добавить, что онъ трудно растворимъ въ эфирѣ.

Объ отношеніи пиперина къ *концентрированной серной кислотѣ* было говорено уже выше. Наступающая при этомъ реакція довольно характеристична, при чемъ должно замѣтить, что это есть единственно пригодная реакція для пиперина.

Другая реакція состоитъ, по Гагеру, въ томъ, что пиперинъ (или часть спиртной вытяжки объекта, обработаннаго гидратомъ окиси свинца) смачиваютъ въ маленькой колбочкѣ нѣсколькими каплями 40%-ной азотной кислоты, смѣсь нагреваютъ и повторяютъ эту операцію съ новыми порціями кислоты до тѣхъ поръ, пока пиперинъ не превратится въ темную маслянистую массу. Послѣ охлажденія прибавляютъ нѣсколько капель калийнаго щелока и нагреваютъ, при чемъ отгоняемые пары, пахнущіе амміакомъ и перцомъ, проводятъ въ воду. Изъ полученнаго такимъ образомъ щелочнаго раствора, если онъ достаточно насыщенъ, выдѣляются безцвѣтные кристаллы, тогда какъ отъ іода, раствореннаго въ растворѣ іодистаго калия, въ ней появляется бурый осадокъ. Малибденофосфорная кислота произво-

дять свѣтло-желтый осадокъ, растворимый въ амміакѣ съ свѣтлосинимъ окрашиваніемъ; сулема, дубильная кислота, двойная соль іодистаго калия и іодистой ртути даютъ бѣлые осадки. Двойная же соль іодистаго калия и іодистаго кадмія производитъ студенистый осадокъ. Хлористая платина, хлористое золото, роданистый калий и фениловая кислота не даютъ осадковъ; пикриновая кислота и бромовая вода даютъ временныя помутненія.

§ 196. Кубебинъ также весьма трудно растворимъ въ водѣ, но при кипяченіи плодовъ кубебы съ водой, подкисленной сѣрной кислотой, онъ переходитъ отчасти въ отваръ, изъ котораго даже при кислой реакціи извлекается бензиномъ, хлороформомъ, амиловымъ алкоголемъ и (съ трудомъ) петролевымъ эфиромъ. По выпариваніи остается кубебинъ въ видѣ бѣлаго или желтоватаго остатка. Онъ плавится при 100—105°, трудно растворимъ въ спиртѣ на холоду, но легко растворяется при нагреваніи. Объ отношеніи его къ сѣрной кислотѣ было уже говорено.

Большая часть кубебина, если онъ долженъ быть отдѣленъ, можетъ быть найдена также, какъ и пиперинъ, въ остаткѣ, обработанномъ подкисленной водой.

Переходъ кубебина въ кровь и выдѣленіе его мочою были доказаны Бернатцикомъ.

Верберинъ ¹⁾

§ 197. помѣщенъ мною здѣсь также по причинѣ большаго распространенія его въ растеніяхъ, части которыхъ употребляются иногда съ медицинскими цѣлями ²⁾ (*корень отъ berberis vulgaris* L. и *radix colombo*, т. е., корень отъ *cocculus palmatus* De C., далѣе, корень отъ *hydrastis canadensis* L. и отъ *xanthorrhiza aprifolia* Herit. и многіе другіе).

§ 198. Этотъ алкалоидъ не переходитъ вполне ни изъ кислыхъ водныхъ растворовъ своихъ солей, ни изъ растворовъ, содѣ-

¹⁾ Вещества, называемыя прежде ксантопикратомъ и гидрастией, а также яманцинъ должны быть признаны тождественными съ вербериномъ. Название «гидрастинъ» принадлежитъ другому безцвѣтному алкалоиду, найденному въ *hydrastis canadensis*. Въ *berberis vulgaris* содержитъ также другой безцвѣтный алкалоидъ—оксіакантинъ. Относительно двухъ послѣднихъ я, къ сожалѣнію, до сихъ поръ не могъ собрать никакихъ наблюденій.

²⁾ О дѣйствіяхъ см. у Альберса въ Virchow's Arch. f. path. Anatom., т. 120, стр. 304.

ланных щелочными посредством амміака, въ бензинъ, хлороформъ или амиловый алкоголь, но примѣшивается въ небольшихъ количествахъ ко всѣмъ вытяжкамъ, полученнымъ при помощи этихъ растворяющихъ средствъ. Петролевый эфиръ не извлекаетъ его. Для отысканія этого алкалоида мы должны бы найти его отчасти въ водной вытяжкѣ, предварительно извлеченной посредствомъ бензина и т. д., сначала въ присутствіи кислоты, затѣмъ въ присутствіи амміака. При болѣе значительномъ содержаніи этого вещества оно можетъ быть узнано по своему желтому цвѣту.

Если бы мы пожелали изолировать берберинъ, что, впрочемъ, едва ли можетъ понадобиться, такъ какъ онъ неядовитъ, то мы должны бы были, получивъ вытяжку, подобно тому, какъ при кураринѣ, выпарить ее до-суха, прокипятить остатокъ съ виннымъ спиртомъ, выпарить спиртъ и обработать остатокъ на холоду абсолютнымъ эфиромъ. Послѣдній долженъ доставить берберинъ нераствореннымъ.

§ 199. Этотъ алкалоидъ кристаллизуется съ содержаніемъ воды, отдаетъ кристаллизационную воду при нагреваніи выше 100°, плавится при температурѣ около 120° въ красновато-бурую смолистую массу, можетъ возгоняться при болѣе высокой температурѣ и пѣбегъ нейтральную реакцію. Холодная вода растворяетъ его трудно, алкоголь—легко, бензинъ—трудно, петролевый эфиръ и обыкновенный эфиръ совсѣмъ не растворяютъ его. Растворы его не отклоняютъ плоскости поляризаціи и имѣютъ горькій вкусъ. Водный растворъ отдаетъ алкалоидъ углю, изъ котораго онъ снова извлекается алкоголемъ.

Со многими кислотами онъ соединяется въ соли, растворимыя въ водѣ съ золотистожелтымъ окрашиваніемъ. Соли эти болѣею частью (въ особенности стронксовая соль) легче растворимы въ чистой водѣ, чѣмъ въ водѣ, содержащей кислоту. Изъ чистыхъ растворовъ амміакъ не осаждаетъ алкалоида, бѣлое калии осаждаетъ его въ видѣ бурыхъ смолистыхъ комковъ.

Объ отношеніи берберина къ серной кислотѣ и эрдмановскому реактиву было уже сказано

1) *Остальные реакціи:*

Важнѣйшую реакцію представляетъ описанное уже отношеніе къ іоду. Спиртный растворъ алкалоида, обработанный растворомъ іода въ іодистомъ калии, даетъ зеленоватоблестящій, различно отражающій свѣтъ осадокъ, въ которомъ могутъ быть найдены микроскопическіе красновато-бурые, отливающие фіолетовымъ цвѣтомъ, кристаллы іодисто-водородной соли берберина и безцвѣтные кристаллы двуіодистаго берберина; первые поляризуютъ свѣтъ. Если бы при этомъ возможно

было смѣшеніе съ нарцеепомъ, то послѣдній при этой реакціи остается безцвѣтнымъ.

2) Хлорный газъ производитъ въ растворахъ солянокислаго берберина сначала красное окрашиваніе, затѣмъ бурый клочковатый осадокъ.

3) Хлорноватокислосое кали выдѣляетъ изъ растворовъ солянокислаго берберина желтый объемистый осадокъ.

4) Желтая кровавая соль осаждаетъ зеленовато-бурыя яглы; роданистый калий даетъ зеленовато-желтый осадокъ.

5) Сулема не даетъ осадка въ тепломъ спиртномъ растворѣ. При охлажденіи образуются желтые кристаллы (о реакціяхъ берберина въ водномъ растворѣ см. § 159, 11).

§ 200. Отдѣленіе берберина отъ *стрихнина*, *цинхонина* и *теобромина* можетъ быть произведено посредствомъ теплой воды; отъ *бруцина* и *пиперина* — посредствомъ петролсваго ээира; отъ *хинина*, *хинидина* и *кубебина* — посредствомъ ээира, отъ *коффеина* — посредствомъ осажденія изъ водного раствора ѣдкимъ кали.

Эметинъ.

§ 201. Дѣйствующее вещество *рвотнаго корня* (*radix cerphæalis ipescacuanhae* Willd); кромѣ того, находится въ другихъ возбуждающихъ рвоту веществахъ, каковы: *radix ipescacuanhae cynophloca et striata s. nigra* (различные виды *psychotriae*) *alba s. farinosa* (*richardsonia scabra* St. Hil.), можетъ быть, также корни отъ *joniidium ipescacuanha* Vent. и т. т. Официальный рвотный корень содержитъ 3 — 3,5% эметина.

Хотя до сихъ поръ и не было случаевъ отравленія людей этимъ веществомъ, но здѣсь оно не можетъ быть пройдено молчаніемъ, такъ какъ въ формѣ рвотнаго средства часто назначается, особенно при предполагаемыхъ отравленіяхъ, и легко можетъ быть выдѣляемо при изслѣдованіи рвоты, представляющей при многихъ отравленіяхъ весьма важный объектъ ¹⁾. Въ такого рода случаяхъ могло бы возникнуть предположеніе, что отравленіе произошло посредствомъ другаго алкалоида.

§ 202. Опасеніе это заслуживаетъ тѣмъ бѣльшаго вниманія, что, по моимъ наблюденіямъ, эметинъ легко можетъ быть по-

¹⁾ Объ одномъ подобномъ случаѣ см. въ моемъ сочиненіи *Beitr. z. ger. Chem.*, стр. 194.

лученъ при употребленіи указанныхъ мною отдѣлительныхъ способовъ. Правда, изъ кислаго воднаго раствора онъ не извлекается петролевымъ эфиромъ, бензиномъ, хлороформомъ и амиловымъ алкоголемъ, но изъ раствора, сдѣланнаго щелочнымъ, легко переходитъ въ три послѣднія жидкости. Поэтому при сохраненіи хода анализа, изложеннаго въ § 161, является возможность смѣшенія съ *стрихниномъ*, *бруциномъ*, *хининомъ*, *вератриномъ* и т. д. Чтобы избѣжать подобнаго смѣшенія, должно имѣть въ виду, что эметинъ легко растворимъ въ абсолютномъ алкоголѣ и тѣмъ можетъ быть отдѣленъ отъ *стрихнина*. Далѣе, тамъ, гдѣ онъ растворенъ въ водѣ помощію сѣрной кислоты, онъ тотчасъ-же выдѣляется изъ этого раствора амміакомъ и не растворяется въ избыткѣ послѣдняго, что даетъ возможность отдѣлить его отъ *бруцина*. Отъ *хинина* онъ отличается тѣмъ, что не становится зеленымъ при обработкѣ хлорной водой и амміакомъ; отъ вератрина его отличаетъ неоявленіе краснаго окрашиванія при обливаніи концентрированной сѣрной кислотой. Для раздѣленія эметина отъ хинида при совмѣстномъ ихъ нахожденіи я не могу указать цѣлесообразнаго пути. Изъ концентрированныхъ водныхъ растворовъ эметина вмѣстѣ съ *вератриномъ* первый можетъ быть удаленъ осажденіемъ посредствомъ кислаго углекислаго натра.

§ 203. *Эметинъ* находится въ торговлѣ въ видѣ бѣлаго порошка ¹⁾. Лавдереръ утверждаетъ, будто онъ получалъ его кристаллизованнымъ въ кубикахъ; я же получалъ при выпариваніи растворовъ его въ петролевомъ эфирѣ, бензинѣ, алкоголѣ и т. д. только аморфный остатокъ. Онъ почти нерастворимъ въ холодной водѣ, въ теплой—немного, въ алкоголѣ—легко, въ эфирѣ—трудно растворимъ. Водный растворъ не долженъ обладать способностью отклонять поляризованный свѣтъ: если я выдѣлялъ эметинъ изъ рвотнаго корня по вышеописаннымъ способамъ, то кислый водный растворъ (нѣсколько печистаго вещества) всегда давалъ явственную флюоресценцію съ синимъ оттѣнкомъ. Эметинъ имѣетъ непріятный царапающій вкусъ и щелочную реакцію. При 50° плавится. Осаждается почти совершенно изъ кислаго сѣрнокислаго раствора точно также, какъ и амміакомъ, ѣдкимъ кали, нейтральнымъ и кислымъ углекислымъ натромъ, но и въ присутствіи кислорода разлагается. Соля его мало постоянны; болѣею частью не имѣютъ наклонности къ кристаллизаціи ²⁾.

¹⁾ Кромѣ такъ называемаго «emetinum purum», въ медицинѣ употребляется еще иногда и препаратъ со многими посторонними примѣсями: «emetinum coloratum».

²⁾ См. также у *Лефора* въ Journ. d. pharm. et d. chim., 1869, т. 9, стр. 117 и 271.

Въ первомъ изданіи этой книги я долженъ былъ съ сожалѣніемъ сознаться, что мы не имѣемъ еще хорошаго спеціального реактива на эметинъ. Недостатокъ этотъ существуетъ и до сихъ поръ.

Впрочемъ, въ настоящее время послѣ того, какъ я имѣлъ въ своемъ распоряженіи достаточно чистый эметинъ, я могу болѣе настоятельно, чѣмъ прежде, указать на отношеніе этого алкалоида къ реактиву Фрѣде. При обливаніи названнымъ реактивомъ эметинъ почти тотчасъ-же растворяется съ красивымъ краснымъ окрашиваніемъ, которое вскорѣ измѣняется въ зеленое. При $\frac{1}{100}$ млгрм. окрашивание было еще явственно замѣтно, при $\frac{1}{100}$ млгрм. оно продолжало быть слабо замѣтнымъ.

Буровато-зеленое окрашивание, съ какимъ эметинъ растворяется въ чистой концентрированной сѣрной кислотѣ также наблюдается еще при $\frac{1}{100}$ млгрм.

Зеленый, позднѣе переходящій въ желтый, растворъ эметина въ Эрдмановскомъ реактивѣ могъ быть еще полученъ при $\frac{1}{100}$ млгрм.

Растворъ іода въ іодистомъ калиѣ даетъ еще осадокъ изъ растворовъ при разведеніи 1:25000.

Для молибденофосфорной кислоты, равно какъ для двойной соли іодистаго калия и іодистаго висмута и для двойныхъ солей іодистаго калия съ іодистой ртутью и съ іодистымъ кадміемъ разведеніе 1:25000 есть крайнее, при которомъ могутъ быть еще замѣчены незначительные осадки.

Хлористое золото даетъ осадокъ только изъ растворовъ 1:2500.

Хлористая платина также.

Сулема при 1:1000.

Пикриновая кислота довольно чувствительна къ эметину; она даетъ осадокъ при разведеніи 1:25000.

Дубильная кислота—при 1:5000.

Хромокислое кали также чувствительно, но должно избѣгать избытка реактива.

Роданистый калий даетъ осадокъ только при 1:2500.

Желѣзисто-ціанистый калий—едва при 1:1000.

Смѣсь тройнаго гидрата сѣрной кислоты съ азотной кислотой даетъ съ эметиномъ безцвѣтный растворъ. Реакція эта можетъ служить для отличія бруцина отъ эметина. Въ смѣсяхъ изъ 0,1 млгрм. эметина съ 0,2 млгрм. бруцина реакція послѣдняго наблюдалась еще весьма удовлетворительно; она была нѣсколько

замѣтна даже въ смѣсяхъ изъ 0,1 млгрм. эметина 0,01 млгрм. бруцина.

Реакція эметина съ реактивомъ Фрёде замѣтна еще въ смѣси 0,1 млгрм. бруцина съ 0,02 млгрм. эметина; при 0,1 млгрм. бруцина и 0,01 млгрм. эметина она болѣе уже незамѣтна.

При очень небольшихъ количествахъ эметина и стрихнина абсолютнаго алкоголя уже недостаточно для того, чтобы произвести раздѣленіе. Поэтому я пробовалъ опредѣлять оба алкалоида вмѣстѣ безъ предварительнаго раздѣленія. Это удается на основаніи различнаго отношенія ихъ къ сѣрной кислотѣ, двухромокислому кали и реактиву Фрёде. Если обрабатывать смѣси изъ эметина и стрихнина тройнымъ гидратомъ сѣрной кислоты и небольшими количествами кислаго хромокислаго кали, то прежде всего не наступаетъ синее окрашиваніе, свойственное стрихнину. Жидкость становится буровато-красной, и окисляющее вещество потребляется на разложеніе эметина. Только при осторожномъ прибавленіи новыхъ количествъ двухромокислаго кали замѣчаютъ реакцію, свойственную стрихнину, которая явственно еще обнаруживается въ смѣсяхъ изъ 0,1 млгрм. эметина съ 0,01 млгрм. стрихнина.

Въ смѣсяхъ изъ 0,02 и 0,01 млгрм. эметина съ 0,1 млгрм. стрихнина реактивъ Фрёде обнаруживаетъ еще присутствіе эметина.

Точно также и въ смѣсяхъ изъ 0,1 млгрм. эметина съ 0,1 млгрм. кофеина реактивъ Фрёде обнаруживаетъ присутствіе перваго, тогда какъ мурексидовая проба кофеина нарушается значительными количествами эметина. Мы могли наблюдать ее только тогда, когда количество кофеина въ 10 разъ превосходило количество эметина, т. е., при смѣшиваніи 0,1 млгрм. кофеина съ 0,01 млгрм. эметина.

Такъ какъ химическій способъ распознаванія эметина оставляетъ еще многого желать, то Пандеръ и я пытались опредѣлить: могутъ ли быть пригодны опыты надъ физиологическимъ дѣйствіемъ при тѣхъ незначительныхъ количествахъ алкалоида, какими мы располагаемъ въ большинствѣ судебныхъ изслѣдованій. Къ сожалѣнію, мы вскорѣ должны были убѣдиться, что лягушка, которую всего охотнѣе избираютъ для такихъ опытовъ, не очень чувствительна къ этому яду. 1 млгрм. эметина,

растворенный въ 0,1 куб. санти. воды, производитъ при подкожномъ употребленіи только незначительное учащеніе дыханія. Съ 2 млгрм. въ такомъ-же растворѣ мы замѣтили въ теченіи 20 минутъ значительное безпокойство. Животное открывало ротъ и оставляло его въ такомъ положеніи въ теченіи 1—2 минутъ. Затѣмъ слѣдовали рвотныя движенія, повторявшіяся въ теченіи ближайшихъ трехъ часовъ 13—15 разъ и заставлявшія лягушку нѣсколько разъ бросаться съ большой энергіей на стѣнку заключающаго ее стеклиннаго сосуда. Послѣ того, какъ рвотныя движенія прекращались, дыханіе становилось покойнѣе, но животное избѣгало, по видимому, всякихъ ненужныхъ движеній. Только по прошествіи около 36 часовъ послѣ введенія эметина дѣйствіе его, по видимому, совершенно прекращалось. Повторные опыты дали тѣ же результаты. При вератринѣ рвотныя движенія замѣчались уже при 0,004 грм. Я не знаю, быть можетъ, съ маленькими птичками или млекопитающими животными могутъ быть получены и лучшіе результаты¹⁾, но должно помнить при этомъ, что 2 млгрм. вещества есть такая жертва, которую судебный химикъ не всегда можетъ принести. Количество это соответствуетъ по крайней мѣрѣ 0,1 грм., т. е., 1 1/2 гранамъ ипекакуаны.

У животныхъ, отравленныхъ эметиномъ или ипекакуаной, Пандеръ и я находили ядъ, если смерть наступала быстро, еще въ желудкѣ и въ массѣ извергнутой рвоты. Въ послѣдней даже послѣ подкожнаго впрыскиванія, при чемъ замѣчались и тѣ мѣстныя явленія, которыя обнаруживаются на стѣнкахъ желудка подъ вліяніемъ эметина. Въ кишечномъ каналѣ и каловыхъ массахъ ядъ былъ находитимъ неоднократно.

Кровь и печень иногда обнаруживали присутствіе эметина; въ почкахъ, селезенкѣ и мозгѣ его бѣльшею частью не находили. Въ мочѣ эметинъ можетъ быть найденъ вскорѣ послѣ введенія въ тѣло²⁾.

При отравленіи эметиномъ должно обращать вниманіе на сильное воспаленіе, которое алкалоидъ можетъ вызвать въ стѣнкахъ желудка и кишокъ, а также въ почкахъ и въ мочево́мъ пузырьѣ.

¹⁾ Кошки, о которыхъ я говорилъ ранѣе, непригодны для этой цѣли.

²⁾ См. А. с. и Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 207.

Прочность эметина незначительна. Въ смѣси изъ 2 млгрм. эметина со 100 куб. сантим. крови послѣ трехнедѣльнаго стоянія при комнатной температурѣ алкалоидъ не могъ быть болѣе найденъ.

Атропинъ (датуринъ) ¹⁾ и гіосціаминъ.

§ 204. Атропинъ можетъ быть найденъ во всѣхъ частяхъ растений: *atropa belladonna* L. и *datura stramonium* L. По всей вероятности, онъ находится также и въ цѣломъ рядѣ близкихъ между собою растений, принадлежащихъ къ роду *datura*. Гіосціаминъ былъ найденъ до сихъ поръ только въ стебляхъ, въ листьяхъ и семенахъ отъ *hyoscyamus niger* L. и *h. albus* L. При томъ многочисленномъ употребленіи, которое находятъ себѣ названные алкалоиды и тѣ части растений, которыя ихъ содержатъ (*radix et herba belladonnae*, *herba et semen stramonii*, *herba et semen hyoscyami*), а также и получаемые изъ послѣднихъ препараты (экстракты, настойки и т. д.), есть много поводовъ къ случайнымъ отравленіямъ. Нерѣдко встрѣчаются также и преднамѣренныя отравленія и попытки къ самоубійствамъ (напримѣръ, посредствомъ тѣхъ растворовъ атропина, которые назначаются врачами при глазныхъ болѣзняхъ, а также посредствомъ дурмана и бѣлены). Наконецъ, должно имѣть въ виду случайныя употребленія ягодъ отъ *atropa belladonna* и корня бѣлены, смѣшиваемого съ петрушкой, что, особенно дѣтямъ, нерѣдко стоило жизни.

§ 205. Ядовитое дѣйствіе относящихся сюда алкалоидовъ наступаетъ у человѣка отъ довольно незначительныхъ приѣмовъ; нѣкоторыя животныя (кролики, морскія свинки и сурки) переносятъ, по крайней мѣрѣ, атропинъ, въ большихъ количествахъ безъ всякаго вреда. Относительно подробностей способа дѣйствія атропина ссылаемся на руководства токсикологіи.

Что атропинъ быстро переходитъ въ кровь и разносится съ нею по всему тѣлу, это можно считать доказаннымъ. Кромѣ того,

¹⁾ Я здѣсь рассматриваю пока, опираясь на авторитетъ Платты, атропинъ и датуринъ, какъ вещества тождественныя, не смотря на утвержденіе Шроффа, что физиологическое дѣйствіе препарата, приготовленнаго изъ дурмана, сильнѣе, чѣмъ препарата, полученнаго изъ сонной одури, и не смотря на то, что Эргардъ нашелъ различіе въ кристаллическихъ формахъ, получаемыхъ изъ нихъ солей (см. *Neues Jahrb. f. Pharm.*, 1866, тетр. 6).

совмѣстно съ др. Коппе ¹⁾ я доказалъ на кроликахъ переходъ атропина въ мочу, тогда какъ съ другой стороны нѣкоторые, напримѣръ Морель, утверждаютъ, что такой переходъ въ мочу наблюдается и у человѣка. Тоже самое Гарлей доказалъ и для гіосціамина. Во всякомъ случаѣ выдѣленіе яда этимъ путемъ совершается настолько быстро, что только въ первые часы послѣ отравленія можно надѣяться открыть ядъ ²⁾, но за то въ эти часы открытіе его довольно вѣроятно. Такъ какъ большая часть отравленій атропиномъ, въ случаѣ поданія врачебной помощи, не оканчивается смертельно, то на указанное обстоятельство должно обратить особенное вниманіе. Въ каловыхъ массахъ, по крайней мѣрѣ у кроликовъ, мы могли находить лишь весьма незначительные слѣды яда. Точно также въ крови кроликовъ и кошекъ, которымъ давался атропинъ внутрь и которыхъ мы затѣмъ убивали, атропинъ былъ находимъ. Печень, мозгъ и другіе органы содержали столько атропина, сколько можно было ожидать по большому или меньшему содержанію крови въ этихъ органахъ. Такъ какъ мозгъ всегда являлся гиперэмированнымъ, то въ немъ содержаніе яда было болѣе обильно, а такъ какъ селезенку мы находили всегда малокровною, то въ ней содержаніе атропина было менѣе значительно. Что касается до кишечнаго канала, то я могу сказать лишь то, что у кроликовъ и кошекъ, большая часть яда была находима то въ желудкѣ, то въ верхнихъ частяхъ кишечника, смотря по тому, сколько времени прошло послѣ отравленія. У кроликовъ, которымъ въ теченіи нѣкотораго времени давался атропинъ, въ мышцахъ находилось столь значительное количество этого алкалоида, что послѣдній удобно могъ быть опредѣляемъ количественно. Это обстоятельство всегда должно имѣть въ виду, такъ какъ извѣстно, что кролики безъ вреда могутъ питаться листьями сонной одуры ³⁾.

Изъ принадлежностей отравленія атропиномъ, относительно кото-

¹⁾ См. диссертацию названнаго автора: *Die Atropinvergiftung in forensischer Beziehung*, Дерптъ, 1866, и мой рефератъ объ этой работѣ въ *Pharm. Zeitschr. f. Russland*, Jahrg. 5, стр. 92.

²⁾ О судебномъ процессѣ, при которомъ это обстоятельство руководило приговоромъ суда см. *Pharmaceutical Journal and Trans.*, 1863, сент.

³⁾ Это опровергаетъ мнѣніе Леметра, который объясняетъ нечувствительность кроликовъ къ атропину тѣмъ предположеніемъ, что они всасываются у нихъ весьма медленно.

рыхъ д-ръ Коппе въ своей цитированной диссертациі собралъ важнѣйшія литературныя указанія, я укажу здѣсь только на сильное расширеніе зрачковъ (mydriasis), которое наблюдается, какъ при внутреннемъ употребленіи, такъ и при наружномъ дѣйствіи на глазъ. *Послѣднее свойство, т. е., постоянное дѣйствіе при наружномъ употребленіи*, раздѣляетъ съ атропиномъ изъ всѣхъ извѣстныхъ алкалоидовъ только гіосціаминъ¹⁾.

Гіосціаминъ былъ изслѣдованъ только въ послѣдніе годы, и до сихъ поръ еще не произведено физиологическихъ опытовъ надъ совершенно чистымъ алкалоидомъ. По Шроффу, онъ долженъ дѣйствовать слабѣе, чѣмъ атропинъ, что по моимъ наблюденіямъ не относится къ расширенію зрачка. Мнѣ кажется, по крайней мѣрѣ, что дѣйствіе гіосціамина на зрачекъ продолжительнѣе, чѣмъ дѣйствіе атропина. Гіосціаминъ находится въ стебляхъ и листьяхъ бѣлены только въ незначительномъ количествѣ²⁾.

§ 206. *Способъ отдѣленія алкалоидовъ* помощью бензина доставляетъ также и атропинъ, если только мы будемъ производить всю операцію съ теплыми жидкостями. Послѣднее необходимо потому, что атропинъ на холоду легко выкристаллизовывается изъ своего раствора въ бензинѣ. Даже изъ тѣхъ концентрированныхъ растворовъ, которые приготавлиются на холоду, и при сохраненіи ихъ въ закупоренныхъ сосудахъ, онъ часто выдѣляется въ видѣ длинныхъ волосообразныхъ кристалловъ. Способъ Эрдмана—Узляра далъ Коппе и мнѣ качественно довольно удовлетворительные, количественно же неудовлетворительные результаты. Причиной этого явленія было то обстоятельство, что при выпариваніи послѣдней вытяжки въ амилловомъ алкоголѣ, въѣсъ которой (въ томъ случаѣ, если мы желали быть увѣренными, что въ нее перешелъ весь алкалоидъ) достигалъ 30—60 грм., атропинъ улетучивается и отчасти даже разлагается. Измѣненный такимъ образомъ отъ дѣйствія теплоты атропинъ все еще расширяетъ зрачки, но онъ аморфенъ и иначе относится къ Майеровскому раствору іодистой ртути. Если даже остатокъ растворяется въ алкоголѣ, то при выпариваніи онъ снова получается аморфнымъ. Тогда какъ 1 куб. сант. Майероваго реактива на алкалоиды

¹⁾ См. у *Неллиана* въ Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 1, стр. 13.

²⁾ См. Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 232; также (стр. 225 и 226) находится и данныя о содержаніи алкалоидовъ въ сочной сѣурѣ и въ дурманѣ.

осаждалъ 0,0191 грм. имѣвшагося у насъ атропина (раствореннаго въ 200 чч. воды), въ растворѣ аморфнаго атропина онъ осаждалъ только 0,014 грм.

Мы измѣнили способъ Эрдмана-Узляра въ томъ отношеніи, что хотя въ первый разъ извлекали алкалоидъ амиловымъ алкоголемъ, но отсюда снова переводили его въ кислую воду, изъ которой уже, сдѣлавъ ее щелочною, извлекали ээиромъ. Оставшійся раствореннымъ въ водѣ амиловый алкоголь, который, при обработкѣ щелочной водной жидкости ээиромъ, можетъ перейти и въ послѣдній и затѣмъ снова дать поводъ къ различнымъ неточностямъ, былъ исключенъ тѣмъ, что кислый водный растворъ прежде нейтрализаціи взбалтывали съ ээиромъ или, еще лучше, съ хлороформомъ. Особые опыты показали, что ни хлороформъ, ни амиловый алкоголь не извлекаютъ алкалоида изъ кислаго воднаго раствора (съ сѣрной кислотой). Ээиръ растворяетъ небольшія количества водной жидкости и съ ними также слѣды атропина.

Для полной увѣренности въ томъ, что извлеченъ весь алкалоидъ, должно употреблять три или четыре раза новыя порціи ээира. Послѣднія, слитыя вмѣстѣ, промываются 1 или 2 раза небольшимъ количествомъ перегнанной воды, которая удалется, а ээиръ выпаривается.

Полученный такимъ образомъ остатокъ безцвѣтенъ, болѣею частью кристалличенъ, но содержитъ еще иногда весьма ничтожныя слѣды сѣрновислаго амміака, который легко можетъ быть удаленъ тѣмъ, что атропинъ извлекаютъ изъ остатка абсолютнымъ алкоголемъ, который не растворяетъ сѣрновислаго амміака. Въ настоящее время я замѣнилъ при этомъ изслѣдованіи ээиръ хлороформомъ. Петролевый ээиръ не можетъ быть употребляемъ при отдѣленіи атропина.

При изслѣдованіи крови мы нашли цѣлесообразнымъ тотчасъ же смѣшивать ее съ разведенной сѣрной кислотой (на 100 к. с. крови 15—20 куб. сант. разведенной сѣрной кислоты), оставлять эту смѣсь на 24 часа при обыкновенной комнатной температурѣ, растирать мягкіе свертки въ ступкѣ, затѣмъ настаивать ихъ нѣсколько часовъ въ теплотѣ, процѣживать и поступать далѣе по указанному способу. Селезенка, печень, мишцы до тѣхъ поръ настаивались съ водой, подкисленной сѣрной кис-

лотой, пока не растирались въ ступкѣ въ совершенно равномерную кашицу.

Моча бѣльшею частію тогда уже доставляла безцвѣтный остатокъ, дававшій необходимыя реакціи на алкалоидъ, когда ее обрабатывали разведенной сѣрной кислотой до наступленія сильно кислой реакціи, затѣмъ извлекали 1—2 раза амиловымъ алкоголемъ и также 1 — 2 раза эфиромъ и, наконецъ, сбѣлавъ водную жидкость щелочной посредствомъ амміака и извлеки ее 2—3 раза эфиромъ, выпаривали, промывъ предварительно снятый эфиръ перегнаннымъ водою.

Въ послѣднее время я снова обратился къ способу съ бензиномъ, послѣ того какъ убѣдился, что онъ даетъ точные результаты при соблюденіи упомянутыхъ вышемѣръ предосторожности. Мнѣ казалось цѣлесообразнымъ для полученія возможно чистыхъ алкалоидовъ слѣдовать одному и тому-же пути.

§ 207. Изъ искусственной смѣси яда съ пищевой кашицей, продержанной 2¹/₂ мѣсяца въ теплой комнатѣ и предавшейся сильному гніенію, мы могли еще выдѣлить атропинъ.

§ 208. *Атропинъ* образуетъ блестящія кристаллическія массы, плавающія при температурѣ нѣсколько выше 90° Ц. и образующія тогда прозрачную жидкость, которая при быстромъ охлажденіи затвердѣваетъ въ совершенно аморфную массу, при медленномъ же отчасти снова кристаллизуется. Какъ упомянуто уже выше, при нагреваніи (нѣсколько выше 95°) онъ разлагается. При 140° онъ отчасти улетучивается, не разлагаясь; съ водными парами и парами амиловаго алкоголя онъ тоже улетучивается, но не улетучивается съ парами эфира, алкоголя, хлороформа и бензина. Онъ постояненъ на воздухѣ, имѣетъ щелочную реакцію и сильно горькій вкусъ и отклоняетъ поляризованный свѣтъ право.

Онъ растворимъ въ 300 чч. холодной воды и въ 58 чч. кипящей. Животный уголь извлекаетъ его изъ этого раствора. Винный спиртъ растворяетъ его почти во всѣхъ пропорціяхъ; при выпариваніи раствора онъ весьма энергично удерживаетъ алкоголь. Прочный эфиръ растворяетъ на холоду 3,6038%¹⁾; бензинъ въ началѣ растворяетъ большее количество, но, какъ уже сказано, вскорѣ снова выдѣляетъ атропинъ и при томъ въ видѣ длинныхъ волосообразныхъ кристалловъ²⁾. Въ жидкости остается раствореннымъ 2,339%. Амиловый алкоголь растворяетъ атропинъ, по видимому, почти во всѣхъ пропорціяхъ; хлороформъ растворяетъ, по Петтенкоферу, 51%, по Плямперту 33%.

Въ подкисленной водѣ атропинъ растворяется легко; изъ концентрированныхъ растворовъ онъ отчасти выдѣляется амміакомъ, ѣдками и углекислыми

¹⁾ Другіе авторы вычисляютъ меньшую растворимость въ эфирѣ, чѣмъ нашелъ ее Коппе.

²⁾ См. мой рефератъ, I. с.

щелочами, но растворяется затѣмъ въ избытокъ амміака. Изъ солей атропина, употребляемыхъ въ медицину, должно назвать *atropinum sulfuricum* и *atropinum valerianicum* (терпентиннообразный).

При всѣхъ опытахъ, при которыхъ желаютъ получить атропинъ неизмѣненнымъ, должно избѣгать присутствія ѣдкихъ щелочей и гидратовъ извести и барита, такъ какъ, по наблюденіямъ Крауга и Лоссена, подъ вліяніемъ этихъ основаній атропинъ разлагается на тропинъ и троновую кислоту. Продолжительное нагреваніе съ разведеннымъ воднымъ амміакомъ, приблизительно, до 50° Ц., по видимому, переносится безъ вреда. Нагреваніе съ концентрированными кислотами дѣйствуетъ разлагающимъ образомъ.

Къ извѣстнымъ до сихъ поръ реакціямъ, на основаніи которыхъ можно заключать о присутствіи атропина, я не могу присоединить ни одной новой. Извѣстныя до сихъ поръ въ литературѣ средства для распознаванія атропина, снова проверенны Кюне и мною, болѣею частію имѣютъ маловажное значеніе, какъ потому, что тѣже самыя реакціи при тѣхъ-же обстоятельствахъ происходятъ и съ другими алкалоидами, такъ и потому, что реакціи эти недостаточно рѣзки или требуютъ очень много матеріала. Это въ особенности относится къ реакціямъ съ кислотами: дубильной, фосфорносерьмяной, вольфрамовофосфорной и молибденофосфорной (реакція, приписываемая Траппомъ этой кислотѣ, кажется мнѣ не настолько рѣзкой, чтобы заслуживать названіе специфической); далѣе, къ реакціямъ съ двойными солями іодистаго калия съ іодистою ртутью или съ іодистымъ висмутомъ, съ хлористой платиной и хлористымъ золотомъ, съ іодной настойкой, сулемой и пикриновой кислотой. Хотя Гельвигъ ¹⁾ придаетъ особенное значеніе микроскопическимъ явленіямъ при дѣйствіи пикриновой кислоты на атропинъ, но я уже потому не могу согласиться съ нимъ, что, мнѣ кажется, невозможно видѣть изъ описанія, сдѣланнаго авторомъ, какая часть реакціи свойственна алкалоиду и какая должна быть приписана избытку употребленной пикриновой кислоты.

Чувствительность атропина къ важнѣйшимъ реактивамъ группы видна будетъ изъ слѣдующаго сопоставленія:

¹⁾ I. с., стр. 60.

Иодъ, растворенный въ іодистомъ калиѣ, даетъ ясный осадокъ въ растворахъ атронина при разведеніи 1 : 8000.

Молибдено-фосфорная кислота даетъ муть при 1 : 4000.

Вольфрамово-фосфорная кислота даетъ муть при 1 : 1000.

Фосфорно-сурьмяная кислота даетъ слабую муть при 1 : 5000.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута даетъ явственный осадокъ при 1 : 4000.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго кадмія даетъ явственный осадокъ при 1 : 500.

Двойная соль іодистаго калия и іодистой ртути даетъ едва замѣтны осадокъ при 1 : 4000 (по Мейеру, при 1 : 5000).

Хлористое золото — слабый осадокъ при 1 : 100.

Пикриновая кислота даетъ обильный осадокъ при 1 : 200, при 1 : 500 осадка болѣе не образуется. Осадокъ растворимъ въ избыткѣ пикриновой кислоты.

Дубильная кислота не даетъ еще осадка и при 1 : 200.

Двуххромокислородъ кали относится также, какъ и дубильная кислота.

Описанное Гинтербергеромъ ¹⁾ отношеніе спиртнаго раствора атронина къ газообразному *циану* мы могли вполне подтвердить, при чемъ замѣтимъ, что для наступленія реакціи необходимо брать не слишкомъ разведенный спиртный растворъ. Но намъ не удалось воспользоваться этой реакціей при столь малыхъ количествахъ атронина, какія въ большинствѣ случаевъ встрѣчаются при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ. Наконецъ, что касается до описаннаго Гюльельмо ²⁾ развитія запаха *при нагрѣваніи атронина съ концентрированной спиртной кислотой*, то вызвать его появленіе вообще легко. Но опыты этого соединенія съ разложеньемъ алкалоида и, следовательно, требуютъ нѣкоторой траты матеріала, столь драгоценнаго при подобныхъ изслѣдованіяхъ, и при томъ допускаетъ только субъективное опредѣленіе, зависящее отъ личныхъ свойствъ наблюдателей. Какъ различно при подобныхъ условіяхъ должно быть заключеніе наблюдателя, зависящее отъ его субъективности, доказываетъ уже и то обстоятельство, что Гюльельмо сравнилъ этотъ запахъ съ запахомъ цвѣтовъ поме-

¹⁾ Wiener Acad. Ber., 7, стр. 433.

²⁾ Wüstlein, Vierteljahrsschr., Jahrg. 12, стр. 219.

ранца, тогда какъ другимъ и намъ онъ скорѣе напоминалъ запахъ цвѣтовъ черемухи, а Отто сравнилъ его съ запахомъ *spiceae ulmariae*. Впрочемъ, запахъ этотъ обнаруживается рѣзче, если алкалоидъ помѣщается въ нагрѣтую до 150° смѣсь изъ концентрированной сѣрной кислоты и хромовокислаго кали или (по Гербсту) молибденовокислаго амміака и затѣмъ обливается нѣсколькими каплями воды. Г. Бруннеръ наблюдалъ этотъ запахъ лучше всего въ томъ случаѣ, если помѣщалъ въ фарфоровую чашку нѣсколько кристалловъ хромовой кислоты, прибавлялъ къ нимъ атропина и затѣмъ нагрѣвалъ смѣсь до тѣхъ поръ, пока хромовая кислота не возстановилась въ зеленую окись хрома. Точно также и молибдено-фосфорнокислый датуринъ даетъ, по Струве, при нагрѣваніи съ сѣрной кислотой и двухромовокислымъ кали вышеупомянутый запахъ. Весьма важнымъ вспомогательнымъ средствомъ остается физиологическій опытъ, имѣющій цѣлю наблюдать расширеніе зрачковъ, производимое атропиномъ. Какъ уже сказано выше, только гіосціаминъ раздѣляетъ съ атропиномъ свойство расширять зрачки млекопитающаго животнаго при наружномъ употребленіи. Расширеніе удается, по Дондерсу и Руинтеру, при употребленіи одной капли раствора 1:130000. При гіосціаминѣ дѣйствіе это наступаетъ нѣсколько медленнѣе, но съ другой стороны оно продолжительнѣе, чѣмъ при атропинѣ. Аконитинъ, которому такъ часто приписывали подобное-же дѣйствіе, не обладаетъ имъ по изслѣдованіямъ Пеликана. Мы могли подтвердить это мнѣніе съ аконитиномъ, полученнымъ по описанному выше способу изъ *herba acconiti*. Непалинъ иногда расширяетъ зрачки (§ 215).

§ 209. До установленія болѣе точныхъ опытовъ, въ томъ случаѣ, когда при судебно-химическомъ изслѣдованіи мы нашли алкалоидъ, расширяющій зрачки, для насъ остается открытымъ вопросъ, имѣемъ ли мы дѣло съ атропиномъ или съ гіосціаминомъ. Такъ какъ оба алкалоида представляютъ сильныя яды, то въ этомъ различіи для насъ нѣтъ падобности, если задача наша заключается только въ доказательствѣ факта отравленія. Но для разъясненія обстоятельствъ, при которыхъ произошло отравленіе, весьма важно умѣть несомнѣнно доказать, что съ этою цѣлю былъ употребленъ именно тотъ или другой ядъ.

§ 210. Если предложенъ вопросъ о томъ, въ какомъ количе-

ствѣ находится еще атропинъ въ изслѣдуемомъ объектѣ, то онъ можетъ быть рѣшенъ или взвѣшиваніемъ алкалоида, отдѣленнаго по изложеннымъ выше способамъ, съ возможнымъ устраненіемъ всѣхъ источниковъ потерь, послѣ высушиванія при 95° Ц., или же тѣмъ, что отдѣленный алкалоидъ снова растворяютъ въ разведенной сѣрной кислотѣ и титруютъ въ растворѣ посредствомъ Майероваго реактива. Если избранъ послѣдній путь, то не должно упускать изъ виду нѣкоторыхъ мѣръ предосторожности, если не хотимъ придти къ совершенно ложнымъ результатамъ. Майеръ разсчитываетъ, что 1 куб. сант. его раствора соотвѣтствуетъ 0,0145 грам. атропина. Какъ показали произведенные нами опыты, количество ртутнаго раствора, необходимое для полнаго осажденія атропина, различно, смотря по концентрации жидкости.

Далѣе, не безъ вліянія на количество ртутнаго раствора, необходимое для осажденія, оказывается и то обстоятельство, будемъ ли мы приливать его быстро, или медленно. Если реактивъ прибавляется быстро, то осадокъ атропина получается аморфнымъ и только чрезъ 24 часа приобретаетъ кристаллическое строеніе. Если же прибавлять реактивъ медленно, капля за каплею, въ жидкость, концентрація которой, по возможности, точно соотвѣтствуетъ разведенію 1:200, то осадокъ выдѣляется сразу кристаллическимъ; жидкость вскорѣ становится прозрачною, и конецъ реакціи наблюдается легко ¹⁾.

Наконецъ, я долженъ указать на то обстоятельство, что въ торговлѣ мы встрѣчаемъ различные сорта атропина, которые отличаются другъ отъ друга своимъ отношеніемъ къ раствору Майера. Изъ двухъ сортовъ алкалоида, полученныхъ изъ различныхъ источниковъ, при разведеніи 1 : 200, одному куб. сант.

¹⁾ Конецъ реакціи не можетъ быть опредѣленъ здѣсь той пробой на появленіе мутности, которую я предлагалъ для количественнаго опредѣленія брүнниа и стрихнина, такъ какъ, если помѣстить на стеклинную пластинку каплю раствора атропина, то капля изслѣдуемой жидкости производитъ въ немъ муть даже и тогда, когда въ этой жидкости проходить еще осадокъ отъ дальнѣйшаго прибавленія ртутнаго раствора. Какъ извѣстно, осадокъ атропина не вполнѣ нерастворимъ въ водѣ; возможно, что существуютъ различные соединенія съ юдистой ртутью, съ большимъ или меньшимъ содержаніемъ атропина, при чемъ соединенія, болѣе богатые атропиномъ, труднѣе растворимы, что и можетъ объяснить усомненное выше явленіе.

ртутнаго раствора, разведеннаго такимъ-же количествомъ воды, соответствовало въ одномъ случаѣ 0,00889, а въ другомъ 0,00955 грам. Пока я считаю себя въ правѣ думать, что первая порція была чище, чѣмъ вторая, и что при данномъ разведеніи число 0,00191 грам. выражаетъ истинное количество чистаго атропина, соответствующее 1 куб. сант. раствора Майера.

Я полагаю возможнымъ изъ большаго ряда опытовъ вывести заключеніе, что, при данномъ разведеніи и при медленномъ прибавленіи реактива, результаты съ Майеровскою жидкостью должны быть согласны въ томъ отношеніи, что разности находятся въ предѣлахъ ошибокъ наблюденія. Я полагаю даже, что, имѣя въ виду указанныя обстоятельства, титрованіемъ можно воспользоваться и съ тою цѣлю, чтобы рѣшить: дѣйствительно ли найденный нами алкалоидъ, расширяющій зрачки, есть атропинъ.

§ 211. Если взбалтываніемъ съ бензиномъ получимъ *атропинъ* (гіосціаминъ) вмѣстѣ съ *стрихниномъ* или *бруциномъ*, *хининомъ*, *хинидиномъ*, *цинхониномъ* и *эметиномъ*, то *стрихнинъ*, *бруцинъ*, *хининъ* и *эметинъ* могутъ быть удалены изъ щелочнаго раствора взбалтываніемъ съ петролевымъ эфиромъ. Послѣдній не извлекаетъ атропина. Отъ *цинхонина* его можно отдѣлить посредствомъ эфира, а отъ *хинидина* и *эметина* обработкой неслишкомъ концентрированнаго кислаго воднаго раствора избыткомъ амміака: Послѣдній не осаждаетъ атропина. Изъ сазаннаго выше можно уже вывести, какимъ образомъ онъ можетъ быть отдѣленъ отъ коффеина, теобромина, пиперина, кубебина и курарина.

§ 212. Наконецъ, что касается до вопроса о томъ, *какимъ именно веществомъ, содержащимъ атропинъ (датуринъ), произведено отравленіе*, то для рѣшенія его можно воспользоваться слѣдующими наблюденіями.

1) Если отравленіе произошло посредствомъ плодовъ сонной одури, то при разсматриваніи рвоты, содержамаго желудка и кишекъ, а также каловыхъ массъ, мы почти всегда найдемъ сѣмена этого растенія. Послѣднія характеризуются своимъ *почкообразнымъ* видомъ (рис. 5), центральнымъ положеніемъ и почти подковообразной формой зародыша (*п. о.*), ихъ сѣрымъ цвѣтомъ, величиной (около 2 миллм. въ длину, 1½ въ ширину), и бугристой поверхностью. Признаки эти позволяютъ легко отли-

Рис. 5.

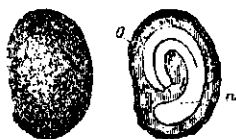


Рис. 6.

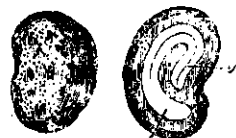


Рис. 7.



чить ихъ отъ сѣмянъ другихъ, дико расту- щихъ у насъ растеній, напр., черпикъ и т. д. Съ другой стороны, различіе въ вели- чинѣ и цвѣтъ скорлупы могутъ служить для отличія сѣмянъ сонной одури отъ сѣмянъ дурмана (4—5 миллим. длины, матово- черный цвѣтъ) и бѣлены (1—1½ миллим. длины, сѣро-буроватый цвѣтъ) ¹⁾.

2) Фиолетово-красный цвѣтъ, свойствен- ный плодной оболочкѣ ягодъ сонной одури, если онъ замѣчается во рвотѣ или содержи- момъ желудка, можетъ тогда только имѣть значеніе, когда въ тоже время найдены и сѣмена этого растенія. Въ послѣднемъ слу- чаѣ, въ теченіи химическаго изслѣдованія, встрѣтимся съ флюоресцирующимъ веще- ствомъ, растворимымъ въ кислой водѣ и пе-

реходящимъ изъ щелочной жидкости въ амиловый алкоголь, а от- сюда снова въ подкисленную воду. Вещество это, описанное уже Рихтеромъ подъ именемъ «синяго блеска» (Blauschillerstoff), находится также въ самыхъ сѣменахъ, въ стеблѣ и листьяхъ сонной одури. Вещество, находящееся въ сѣменахъ дурмана и бѣлены и сильно флюоресцирующее съ зеленымъ отливомъ, ограничивается, по видимому, только этими частями растенія и легко растворяется въ крѣпкомъ спиртѣ.

§ 213 Прямые опыты показали, что гіосціаминъ можетъ быть полученъ изъ бѣлены тѣмъ-же способомъ, какъ получается атропинъ. И здѣсь петролевый эфиръ не можетъ замѣнить бен- зина или амиловаго алкоголя (хлороформа).

Копие и я получали его изъ надземныхъ частей бѣлены въ видѣ безцвѣтнаго, частію аморфнаго, частію кристаллическаго остатка, который относится къ іодистой ртути съ іодистымъ ка- лѣемъ также, какъ атропинъ (т. е., его осадокъ, если и бываетъ въ началѣ аморфнымъ, то затѣмъ постепенно кристаллизуется) и реагируетъ на растворъ висмута, на молибдено-фосфорную

¹⁾ Рис. 6 сѣмена дурмана. Рис. 7 сѣмена бѣлены. Оба рисунка взяты у Берга (Darst. off. Gew.).

кислоту, дубильную кислоту и т. д. также, какъ атропинъ. Замѣчательно, что при введеніи гіосціамина въ глазъ кошки, даже при употребленіи малѣйшихъ количествъ, почти всегда замѣчались сильныя судорожныя глотательныя движенія, которыя наступали нѣсколько секундъ спустя послѣ введенія яда въ глазъ и длились отъ 5 до 10 минутъ. Опыты были производимы такъ, что ни малѣйшая часть яда не могла приходить въ соприкосновеніе съ слизистой оболочкой рта. При введеніи небольшихъ количествъ яда прямо въ ротъ кошки наступали тѣ же самыя движенія; наблюдаемое при этомъ обильное отдѣленіе слюны должно быть считаемо только слѣдствіемъ механическаго акта глотанія, такъ какъ оно болѣею частію замѣчается и при введеніи въ глазъ.

Гіосціаминъ въ послѣдніе годы многократно былъ предметомъ химическихъ работъ ¹⁾).

Изъ этихъ работъ видно, что какъ алкалоидъ, такъ и его соли трудно кристаллизуются. При 90° онъ плавится. Въ водѣ, спиртѣ эфирѣ, хлороформѣ и бензинѣ онъ легко растворимъ. Кипяченіемъ съ баритовой водой онъ разлагается, по Гёну, на гіосціоминовую кислоту, изомерную флоретитовой кислотѣ, и на алкалоидное вещество гіосцинъ. Гёнь получалъ въ кристаллахъ и двойное соединеніе хлористаго золота съ хлористымъ гіосціаминомъ. Гіосціаминъ, по видимому, еще легче, чѣмъ атропинъ, улетучивается съ парами воды и амиловаго алкоголя. Въ ничтожномъ количествѣ это улетучиваніе происходитъ даже съ кипящимъ алкоголемъ, бензиномъ и хлороформомъ (но не со спиртомъ при нагреваніи его до 60—70°).

Аконитинъ.

§ 214 Наркотическая составная часть *различныхъ частей растений изъ рода aconitum* (*a. napellus*, L., *variegatum* L. *stoerkianum* Reichenb. и Berg). Изъ официальныхъ лѣкарственныхъ веществъ его содержатъ *herba et tubera aconiti*. Изъ фармацевтическихъ препаратовъ, въ которыхъ встрѣчается ако-

¹⁾ См. Реннарда, Pharm. Zeitschr. f. Russland, 1867, стр. 698—Торей, ibid., 1869, стр. 265 и 338.—Людвигъ, Arch. f. Pharm., 2 сер., т. 127, стр. 102.—Гёнь, ibid., т. 142, стр. 215 и Annal. d. Ch. u. Pharm., т. 157, стр. 38.

нитинъ, должно въ особенности назвать *extractum* и *tincturam* *aconiti*.

§ 215. О дѣйстви аконитина на животный организм Шроффъ ¹⁾ сообщаетъ, что онъ дѣйствуетъ угнетающимъ образомъ на сердечную дѣятельность и вызываетъ весьма сильное выдѣленіе мочи. Первое дѣйствіе проявляется въ замедленіи ударовъ сердца, въ уменьшеніи кровяного давленія, постепенномъ затрудненіи дыханія, пониженіи температуры и развитіи ціаноза. Смерть наступаетъ, какъ это видно изъ изслѣдованій Ахшарумова ²⁾, отъ асфиксіи, при чемъ парализуются двигательные узлы самаго сердца. При отравленіи аконитиномъ (употребленнымъ внутрь) иногда замѣчали расширение зрачковъ, но, какъ кажется, передъ наступленіемъ смерти оно снова уступало мѣсто суженію.

Хотя нѣкоторые авторы и говорятъ о расширеніи зрачковъ при наружномъ употребленіи аконитина, но этому противорѣчатъ наблюденія Пеликана и Ахшарумова (см. также § 208). Сильное ядовитое дѣйствіе, замѣченное при употребленіи травы и въ особенности клубней *aconiti ferocis* Wall. ³⁾, не можетъ быть прямо объяснено большимъ содержаніемъ аконитина, но должно заставить предположить въ этомъ растеніи присутствіе другого алкалоида, для котораго мы предлагаемъ названіе пеналина. Такъ какъ на нѣкоторыхъ англійскихъ фабрикахъ изъ этихъ именно клубней готовятъ аконитинъ, то этимъ обстоятельствомъ можно объяснить различныя химическія и физиологическія особенності, наблюдаемыя при различныхъ сортахъ аконитина, находящихся въ торговлѣ.

Хотя въ обыкновенной травѣ аконита (отъ *aconitum napellus* L. и *variegatum* L.) находили, кромѣ аконитина, еще другой

¹⁾ Prager Vierteljahrschrift f. pr. Heilkunde, т. 2, стр. 2, 129—Wochenbl. d. Wiener Aerzte, Jahrg. 1, № 18. Особенная острая составная часть, которую Шроффъ предполагалъ вѣстись съ наркотической, не можетъ быть изолирована. Мы кажется, что нѣмалѣе зависитъ отъ дозировки, дѣйствуетъ ли аконитинъ наркотически, или же возбуждающимъ образомъ.

²⁾ Arch. f. Anatomie und Physiologie, 1866, стр. 233.—О нѣсколькихъ случаяхъ отравленія на людяхъ см. сообщеніе Ожье Варда въ British med. Journ., 1860 и Штрекера въ Edinb. med. Journ., 1861.

³⁾ О замѣтѣ клубней ялпны клубнями *aconiti ferocis* см. Wittstein's Vierteljahrsschrift, Jahrg. 15, стр. 40.

алкалоидъ, названный *аконеллиномъ*, но Геллетъ показалъ, что онъ тождественъ съ *наркотиномъ*. Я не могъ найти его въ травѣ *aconiti napelli*. Затѣмъ Гюбшманнъ говоритъ о третьемъ алкалоидѣ *напеллиинъ*¹⁾, который Шроффъ младшій считаетъ за особое растительное основаніе. Въ *aconitum lycoctonum* С. Гюбшманнъ нашелъ въ недавнее время два новые алкалоида, отличные отъ аконитина и названные имъ *аколиктиномъ* и *ликкокониномъ*. Я произвелъ вмѣстѣ съ Адельгеймомъ нѣсколько опытовъ отравленія животныхъ, какъ аконитиномъ, такъ и пепалиномъ. Мы замѣчали у кошекъ, послѣ введенія аконитина чрезъ ротъ, частые приступы рвоты, а въ извергнутыхъ массахъ могли находить аконитинъ. Послѣ смерти въ трунѣ находили признаки воспаленія желудка и кишекъ. Стѣнки кишекъ являлись болѣею частью сильно припухшими, полость кишки была наполнена слизистыми массами, какъ это встрѣчается и при отравленіяхъ кантаридиномъ. Въ содержимомъ желудка и кишекъ мы могли найти аконитинъ, также какъ и въ каловыхъ массахъ, и при томъ въ значительныхъ количествахъ. Хотя послѣднее обстоятельство говорить за неполное всасываніе, но мы наблюдали и переходъ части алкалоида въ кровь, и дальнѣйшее выдѣленіе его посредствомъ мочи. Содержаніе аконитина въ печени и селезенкѣ находилось въ соотношеніи съ болѣею или менѣею наполненіемъ ихъ кровью. Въ почкахъ и мочевомъ пузырьѣ замѣчены были тѣже измѣненія, какъ и при отравленіи кантаридиномъ.

Пепаллинъ дѣйствуетъ особенно въ количественномъ отношеніи весьма отлично отъ аконитина²⁾; смерть у животныхъ, отравленныхъ частью пепаллиномъ, частью препаратомъ *aconiti fero-cis*, наступала весьма быстро, такъ что только разъ ядъ достигъ толстой кишки, и ни въ одномъ случаѣ не былъ найденъ въ мочѣ.

¹⁾ Объ этомъ алкалоидѣ, равно какъ объ *аколиктинѣ* и *ликкокониинѣ*, а также о пепаллинѣ и аконитинѣ весьма важныя свѣденія находятся въ фармакологической работѣ *Е. Шроффа* младшаго; *Beitrag z. Kenntniss d. Aconit.*, Wien, 1871, Braumüller.

²⁾ И преимущественно отличается сильнымъ мѣстнымъ дѣйствіемъ на слизистую оболочку и кожу, какъ это доказано, именпо: *Бёмомъ* и *Эверсомъ* (*Arch. f. experim. Patholog. u. Pharmacolog.*, 1873, т. 1, стр. 385.—См. также *Эверса*: *Ueber die phys. Wirk. des aus Aconit. ferox dargest. Aconitin*, Diss. Дерптъ, 1873).

Во всякомъ случаѣ и для этого яда доказанъ переходъ въ кровь и присутствіе (однажды) въ почкахъ ¹⁾).

§ 216. *Отдѣленіе* аконитина изъ herba aconiti удавалось мнѣ, какъ по способу, основанному на употребленіи бензина или хлороформа, такъ и по способу, предложенному спеціально для атропина. Эфиръ и амиловый спиртъ извлекаютъ аконитинъ изъ кислыхъ жидкостей. Петрольный эфиръ непригоденъ для выдѣленія алкалоида. Но онъ извлекаетъ изъ водныхъ вытяжекъ аконитина, а также изъ органовъ отравленныхъ животныхъ, вещество окрашивающее сѣрную кислоту также, какъ аконитинъ, но не дѣйствующее на молибдено-фосфорную кислоту и т. д. Мнѣ кажется, что вещество это представляющее, вѣроятно, продуктъ разложенія аконитина, заслуживаетъ нѣкотораго вниманія при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ.

Аконитинъ, полученный изъ растенія, собраннаго во время цвѣтенія, представляетъ бѣлую массу съ едва замѣтными признаками кристаллизаціи и легко растворимую въ разведенной сѣрной кислотѣ.

§ 217. Онъ трудно растворимъ, какъ въ холодной, такъ и въ кипящей водѣ; растворяется въ 4,25 чч. алкоголя, 2 чч. эфира и въ 2,6 чч. хлороформа. Онъ растворяется также въ амиловомъ спиртѣ и бензинѣ. При выпариваніи послѣднихъ растворовъ онъ остается аморфнымъ. Въ петролевомъ эфирѣ аконитинъ нерастворимъ. На воздухѣ онъ не измѣняется; при нагреваніи до 98° Ц. онъ начинаетъ плавиться и затѣмъ затвердѣваетъ въ аморфную желто-прозрачную массу. Аконитинъ имѣетъ щелочную реакцію; растворяется въ разведенныхъ кислотахъ, при чемъ отчасти осаждается изъ такихъ (неслишкомъ разведенныхъ) растворовъ амміакомъ, ѣдкимъ и углекислымъ кали (при этомъ часть алкалоида разлагается). Кислый и углекислый натръ не осаждаютъ его на холоду, но выдѣляютъ въ теплотѣ, предполагая, что растворъ не слишкомъ разведенъ и не взято большого избытка осаждающаго средства. Осадокъ отъ амміака растворяется въ большомъ избыткѣ осаждающаго средства; при кипеніи раствора осадокъ снова выдѣляется. Хотя Готтатъ и Льежуа утверждали, что продажный аконитинъ представляетъ смѣсь кристаллическаго и аморфнаго вещества, изъ которыхъ дѣйствуетъ только послѣднее, но Адельгеймъ и я показали, что мнѣніе это ошибочно. Аконитинъ и его сѣрнокислая соль способны, хотя и съ трудомъ, къ кристаллизаціи Дюкенель также получилъ его въ кристаллическомъ видѣ, послѣ того какъ уже ранѣе Эргардъ и Гельвигъ получали кристаллы солянокислаго, азотнокислаго и сѣрнокислаго аконитина.

¹⁾ Beitr. z. gericht. Chem., стр. 35 и Адельгеймъ: Forens.-chem. Unters. über d. wichtig. Aconitumarten etc. Dissert., Дерптъ, 1869.

При осторожномъ нагреваніи аконитина на часовомъ стеклышкѣ съ 1—2 куб. сант. официальной *фосфорной кислоты* опъ становится постепенно красноватымъ, а при дальнѣйшемъ, очень осторожномъ, нагреваніи (съ помѣшиваніемъ раздуваніемъ жидкости) становится *фіолетовымъ*. Хотя подобная же реакція наступаетъ, по Отто, и при дигиталинѣ и дельфининѣ, но послѣднія вещества отличаются по своей реакціи съ сѣрной кислотой и бромовой водой, которая при аконитинѣ даетъ отрицательный результатъ. По опытамъ Адельгейма, эта реакція съ фосфорной кислотой, одобряемая Праагомъ Гассельтомъ и Отто, наступать болѣе или менѣе замѣтно только при употребленіи 0,002 грм. аконитина. Она наблюдается только тогда, когда жидкость содержитъ около 88% тройнаго гидрата и тогда уже при температурѣ около 100° ¹⁾. При нагреваніи въ пробирномъ цилиндрѣ, т. е., въ болѣе толстомъ слоѣ, реакція долго не получалась столь явственно, какъ при нагреваніи на часовомъ стеклышкѣ. Я рекомендую производить нагреваніе послѣдняго на толстой платиновой пластинкѣ и при томъ такъ, чтобы пламя не дѣйствовало снизу на часовое стеклышко, а нагревало бы сбоку отъ послѣдняго платиновую пластинку.

Болѣе рѣзко является реакція концентрированной сѣрной кислоты, въ которой аконитинъ тотчасъ-же растворяется съ желтымъ окрашиваніемъ, переходящимъ, въ случаѣ присутствія значительныхъ количествъ, черезъ 1—2 минуты въ бурое, измѣняющееся постепенно въ красно-бурое, свѣтлокрасновато-бурое и фіолетово-красное, а по прошествіи 24 часовъ переходящее въ рыжевато-бурое и, наконецъ, въ безцвѣтное. Послѣднее обстоятельство прежде, по недосмотру, было изложено мною невѣрно. Фіолетовое окрашиваніе развивается постепенно съ краевъ и тѣмъ медленнѣе, чѣмъ больше количество аконитина. При незначительныхъ количествахъ оно наблюдается уже по прошествіи двухъ часовъ, при большихъ—только чрезъ 4—5 часовъ. При 0,0007 грм. оно было едва замѣтно. Съ двойнымъ гидратомъ сѣрной кислоты оно обнаруживалось не столь явственно; при 0,0009 и 0,0018 грм. появлялось едва за-

¹⁾ Я наблюдаю при 80° желтое окрашиваніе, при 89° красноватое, при 133° фіолетовое.

мѣтное окрашиваніе. Съ тройнымъ и четвернымъ гидратомъ оно совсѣмъ не появлялось. Мы пробовали растворить аконитинъ въ очень разведенной сѣрной кислотѣ и затѣмъ концентрировать кислоту при температурѣ между 80 и 90°, но при этомъ фіолетовое окрашиваніе обнаруживалось не такъ красиво. Точно также нагреваніе аконитина съ концентрированной сѣрной кислотой даетъ фіолетовое окрашиваніе не яснѣе и не лучше, чѣмъ при стояніи съ этой кислотой въ часовомъ стеклышкѣ при обыкновенной температурѣ. Если Гюбшманнъ утверждаетъ, что аконитинъ растворяется въ концентрированной сѣрной кислотѣ съ желтоватымъ окрашиваніемъ, то это противорѣчіе съ нашими результатами вполне объясняется тѣмъ, что онъ не выжидалъ появленія различныхъ оттѣнковъ цвѣта. При нѣкоторыхъ пробахъ, полученныхъ изъ различныхъ органовъ, почти мгновенно появлялось красивое красное окрашиваніе, которое держалось нѣкоторое время, затѣмъ переходило въ бурое и, наконецъ, въ фіолетовое. Подобное-же явленіе наблюдалъ и Шнейдеръ при смѣшиваніи аконитина съ сахаромъ и сѣрной кислотой. Между осаждающими средствами на аконитинъ первое мѣсто принадлежитъ молибдено-фосфорной кислотѣ. Въ растворахъ аконитина въ 1 куб. сант. сѣрной кислоты, смѣшанной съ водою въ отношеніи 1:50, отъ прибавленія молибдено-фосфорной кислоты осадокъ образуется тотчасъ-же при 0,00007 грм.; онъ появляется лишь чрезъ полчаса при 0,00006 грм. и едва можетъ быть замѣтенъ. Осадокъ въ началѣ имѣетъ сѣрый цвѣтъ, а затѣмъ становится синеватымъ. Траппъ показалъ, что отъ прибавленія амміака онъ становится синимъ.

Іодная настойка производитъ еще въ такихъ растворахъ, при употребленіи 0,00003 грм., едва замѣтный осадокъ, который въ болѣе концентрированныхъ растворахъ образуется явственно.

Хлористое золото при такихъ-же условіяхъ даетъ осадокъ даже при 0,0003 грм.: осадокъ этотъ черезъ 24 часа восстанавливается и становится сѣровато-желтымъ.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута даетъ осадокъ, приблизительно, при 0,0005 грм.

Дубильная кислота даже при 0,00003 грм.

Двойная соль іодистаго калия и іодистой ртути давала, при содержаніи выше 0,0009 грм., молочно-бѣлую муть, а при мень-

шихъ количествахъ—опалесцировавшую жидкость; при 0,0001 грм. и это явленіе было едва замѣтно. Осадокъ, при нагрѣваніи въ сухомъ видѣ, получаетъ красный цвѣтъ, при нагрѣваніи съ азотной кислотой—кирпично-красный; съ перекисью барія и сѣрной кислотой онъ становится на холоду желтымъ, а при нагрѣваніи дѣлается краснымъ (Дюкенель).

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго кадмія давала при 0,005 грм. обильный осадокъ; при 0,0001 грм. онъ былъ едва замѣтенъ.

Сулема, двухромовислосое кали, пикриновая кислота и роданистый калий даютъ осадки только изъ концентрированныхъ растворовъ, а хлористая платина не осаждаетъ, какъ извѣстно, продажнаго аконитина даже и изъ очень концентрированныхъ растворовъ. Аконитинъ Дюкенеля осаждается хлористой платиной.

И при этомъ алкалоидъ должны быть произведены физіологическія реакціи, чтобы опредѣлить съ помощію ихъ подлинность вещества. Основаніемъ этихъ опытовъ могутъ служить цитированныя уже работы Шроффа, Ахшарумова, Бёма и Эверса.

§ 218. Изъ числа описанныхъ до сихъ поръ алкалоидовъ, при употребленіи нашего отдѣлительнаго способа, могутъ дать поводъ къ смѣшенію *хинидинъ*, *цинхонинъ*, *атропинъ* и *иосцилминъ*. Отличіе *аконитина* отъ этихъ алкалоидовъ тамъ, гдѣ дѣло идетъ только о качественномъ опредѣленіи, можетъ быть произведено помощію концентрированной сѣрной кислоты, которая быстро и явственно окрашиваетъ только одинъ аконитинъ. Отдѣленіе отъ *хинидина* и *цинхонина* было бы возможно помощію хлористой платины, которая осаждаетъ оба алкалоида даже изъ весьма разведенныхъ растворовъ. Хотя *атропинъ* и осаждается хлористой платиной только изъ концентрированныхъ растворовъ, но всё-таки такихъ, въ которыхъ она не оказываетъ дѣйствія на аконитинъ.

Для того, чтобы сдѣлать вѣроятнымъ, что отравленіе произведено не чистымъ алкалоидомъ, но растительными частями официнальных видовъ *асоніті* или полученными изъ нихъ фармацевтическими препаратами, можно попытаться открыть въ изслѣдуемомъ объектѣ, кромѣ аконитина, и аконитиновую кислоту.

Относительно *напеллина* или *аколиктина* (считаемыхъ Гюбшманомъ тождественными) названный авторъ говоритъ въ своемъ

новѣйшемъ сообщеніи, что алкалоидъ этотъ нерастворимъ въ эфирѣ и бензолѣ, но легко растворимъ въ хлороформѣ, винномъ спиртѣ, абсолютномъ алкоголѣ и водѣ. Изъ концентрированного спиртнаго раствора онъ осаждается эфиромъ въ видѣ студенистой массы. Въ водномъ растворѣ углекиссыя щелочи производятъ муть. Въ растворахъ солей амміакъ производитъ постепенное выдѣленіе студенистаго осадка. Дубильная кислота даетъ бѣлый осадокъ, равно какъ и нейтральный уксуснокислый свинецъ, избытокъ котораго снова растворяетъ, однако, образованный осадокъ. Основной уксуснокислый свинецъ даетъ осадокъ только изъ воднаго, но не изъ спиртнаго раствора. Хлористое золото даетъ бѣдно-желтый осадокъ. Молибденово-кислый амміакъ (должна быть взята горячая молибдено-фосфорная кислота) также даетъ осадокъ въ сѣрникоисломъ растворѣ; концентрированная сѣрная кислота растворяетъ напеллинъ¹⁾ безъ всякаго обращиванія. Отъ аконелина или, что тоже, наркотина онъ отличается тѣмъ, что, при выпариваніи его растворовъ, какъ водныхъ, такъ и спиртныхъ, и соляно-кислыхъ, не получается въ кристаллическомъ видѣ. Впрочемъ, Гюбшманнъ въ настоящее время получаетъ его безцвѣтнымъ. Я получилъ черезъ Маркара изъ Бонна небольшую порцію Гюбшманновскаго напелина, который имѣлъ бурныя цвѣты и былъ подобенъ экстракту; съ этой порціей г. Адельгеймъ произвелъ нѣкоторые опыты.

Въ кислотѣ водномъ растворѣ небольшая часть алкалоида переходитъ въ петролевый эфиръ и, по выпариваніи послѣдняго, измѣнялась отъ дѣйствія сѣрной и молибдено-фосфорной кислотъ также, какъ аконитинъ. Амміачный водный растворъ также извлекался отчасти бензиномъ, при чемъ реакціи были сходны съ реакціями аконитина. Шроффъ младшій изслѣдовалъ, между прочимъ напеллинъ, который въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ отличался отъ описаннаго. На этомъ и основывается его взглядъ относительно непожественности обоихъ алкалоидовъ.

Аконелинъ, полученный мною отъ Маркара, былъ безцвѣтенъ и кристалличенъ. Изъ кислаго воднаго раствора онъ переходилъ въ петролевый эфиръ только въ видѣ слѣдовъ, и эти слѣды да-

¹⁾ Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm., т. 14, стр. 101. Однако, въ своемъ письмѣ къ Флюккнеру онъ говоритъ въ противоположность прежнему своему мнѣнію, что напеллинъ не осаждается амміакомъ изъ растворовъ его солей.

вали реакціи, сходныя съ реакціями аконитина. Изъ амміачнаго воднаго раствора онъ легко переходилъ въ бензинъ и затѣмъ, по выпариваніи, окрашивался сѣрною кислотой въ ярко-желтый цвѣтъ, который даже черезъ нѣсколько часовъ не переходилъ въ фіолетовый.

Непалинъ или *псѣйдоаконитинъ* растворимъ, по Гюбшману, только въ 100 чч. кипящаго эфира и въ 230 чч. хлороформа. При выпариваніи этихъ растворовъ онъ остается въ кристаллическомъ видѣ. Наилучшая кристаллизація получается въ томъ случаѣ, если растворить непалинъ въ алкогольѣ и прибавлять воды до появленія мутн. Черезъ нѣсколько часовъ, при покойномъ стояніи, выдѣляются красивые сферическіе кристаллы. Въ водѣ непалинъ легче растворимъ, чѣмъ аконитинъ; при 100° онъ требуетъ только 20 чч. Передъ раствореніемъ онъ съѣживается, и растворъ въ водѣ также оставляетъ, при выпариваніи, кристаллы. Тоже самое относится къ раствору въ тепломъ бензолѣ, съ которымъ непалинъ не получаетъ смолистаго вида. Какъ мнѣ кажется, Гюбшманнъ не получилъ еще алкалоида въ совершенно чистомъ видѣ. Онъ описывалъ его гризновато-бѣлымъ и получалъ буроватая массы, нерастворимыя въ водѣ и эфирѣ. Алкалоидъ, который я получалъ при посредствѣ одного гамбургскаго дрогиста отъ Морзана, былъ безцвѣтенъ и совершенно растворимъ въ водѣ и эфирѣ. Приготовленный мною алкалоидъ трудно растворялся въ водѣ, но легче въ эфирѣ. При обработкѣ его кислотыхъ или щелочныхъ растворовъ петролевымъ эфиромъ, бензиномъ, амилловымъ алкогольомъ и хлороформомъ, онъ отбѣлелся одинаково съ аконитиномъ. А именно, изъ кислотыхъ растворовъ чистаго алкалоида петролевый эфиръ не извлекалъ ничего, равно какъ и изъ органовъ животныхъ, отравленныхъ непалиномъ, а также изъ клубней *aconiti ferocis*.

Въ отношеніи къ фосфорной ¹⁾ и сѣрной кислотамъ, а также къ бѣдшей части прочихъ реактивовъ, непалинъ и аконитинъ совершенно сходны. Хлористая платина не даетъ осадка, также какъ и съ препаратомъ, полученнымъ по способу Дюкелеля. При на-

¹⁾ Флюккигеръ говоритъ, что доставленный ему остатокъ непалина, служившаго для опытовъ Гюбшмана, не давалъ фіолетоваго окрашиванія съ фосфорной кислотой. Въ своемъ препаратѣ я наблюдалъ это окрашиваніе, хотя не въ столь красивой формѣ.

грѣваніи съ разведенной сѣрпой кислотой, приблизительно, до 80° , мы замѣчали постепенное появленіе краснаго цвѣта явственнѣе, чѣмъ при аконитинѣ.

Объ отношеніи водныхъ растворовъ солей нашего непаина я могу сказать только то, что амміакъ тогда только даетъ въ нихъ осадокъ, когда они довольно концентрированы. Хлористое золото давало изъ раствора приготовленнаго мною алкалоида желтый осадокъ съ 22,2 % золота.

У лягушекъ Адельгеймъ наблюдалъ развитіе паралича даже при 0,0005 грм. непаина.

Флюкигеръ утверждаетъ, что въ Англіи аконитинъ готовится иногда изъ *aconitum ferox*, а иногда изъ *aconitum napellus*.

Для насъ факты, полученные Гюбшманномъ, затѣмъ Адельгеймомъ, мною и, наконецъ, Флюкигеромъ, доказываютъ, что въ Англіи существуютъ различные сорта аконитина, и что не каждый англійскій аконитинъ есть непаинъ.

Относительно *ликоктони*на Гюбшманнъ говоритъ, что онъ легко растворимъ въ алкоголь, нѣсколько труднѣе растворимъ въ эфиръ и мало растворимъ въ водѣ, но взболтанная съ нимъ вода имѣетъ щелочную реакцію и горькій вкусъ. Въ спиртномъ растворѣ эфиръ не производитъ осадка. Отъ наркотина онъ отличается щелочной реакціей и формой кристалловъ, а также тѣмъ, что не осаждается водою изъ спиртнаго раствора. Концентрированная сѣрная кислота даетъ желтый растворъ. Последнее отрицается Флюкигеромъ, который, при обработкѣ ликоктони на сѣрпой, азотной и фосфорной кислотами, а также сѣрпой кислотой съ хромовой, не получалъ никакихъ окрашиваній. Въ растворахъ съ разведенными кислотами, сѣрпой или соляной, дубильная кислота даетъ бѣлый осадокъ. Къ этому Флюкигеръ добавляетъ, что ликоктонинъ при 98° начинаетъ плавиться, но значительное его количество плавится только при $100-104^{\circ}$, что расплавленный алкалоидъ при охлажденіи становится аморфнымъ, но отъ паровъ горячей воды тотчасъ-же снова обращается въ группу кристалловъ. Далѣе, онъ считаетъ его легко растворимымъ въ хлороформъ и растворимымъ при нагрѣваніи въ амиловомъ алкоголь, терпентинномъ маслѣ, миндальномъ маслѣ и въ петролевомъ эфирѣ. Одна часть ликоктони на требуетъ 800 чч. воды при температурѣ 17° и 500—600 чч. кипящей воды.

Сулема, двойная соль ціанистаго калія и ціанистой платины, хлористая платина, двойная соль ціанистаго калія и ціанистаго серебра, молибдено-фосфорная кислота (сказанное относится къ растворамъ алкалоида—растворы солей осаждаются), іодистый калій и бромистый калій не давали осадковъ. Наоборотъ, образовали осадки: таннинъ, бромистая ртуть, двойная соль іодистаго калія и іодистаго кадмія, двойная соль іодистаго калія и іодистаго висмута. Іодъ въ растворѣ іодистаго калія, бромовая вода, бромъ въ растворѣ бромистаго калія и двойная соль іодистаго калія и іодистой ртути. Осадокъ отъ послѣдней соли вскорѣ становится кристалличнымъ. Двойная соль бромистаго калія и бромистой ртути даетъ въ растворѣ 1:600, по прошествіи нѣсколькихъ дней, кристаллическій осадокъ. Въ растворахъ солей алкалоида ѣдкія или углекислыя щелочи не даютъ осадковъ.

Адельгеймъ производилъ опыты съ травянистыми частями (35 грм.), съ клубнями¹⁾ (200 грм.) и отпрысками корней (127 грм.), взятыми отъ растущаго въ здѣшнемъ ботаническомъ саду экземпляра *a. lycostonin*, по тому же способу, какъ съ соответственными частями отъ *a. parellus*. Бензиновая вытяжка изъ амміачной водной жидкости, полученной обработкой травы, тотчасъ-же окрашивалась съ сѣрной кислотой въ темный, сѣровато-бурый цвѣтъ, переходившій чрезъ нѣсколько секундъ въ кроваво-красный. Послѣднее окрашиваніе переходило черезъ нѣсколько минутъ въ буро-красное и затѣмъ постепенно блѣднѣло. На реактивъ Фрѣде полученное вещество дѣйствовало такимъ-же образомъ, только переходы цвѣтовъ слѣдовали другъ за другомъ быстрѣе. Двойной и тройной гидраты сѣрной кислоты не дѣйствовали, іодъ давалъ осадокъ. Молибдено-фосфорная кислота и двойная соль іодистаго калія и іодистаго висмута давали осадки также, какъ и при обыкновенномъ алкалоидѣ. 0,02 грм. этого алкалоида не оказывали на лягушку никакого отравляющаго дѣйствія. Какъ извѣстно уже, Шроффъ старшій считалъ листья *a. lycostonin* немѣющими дѣйствія, тогда какъ Шроффъ младшій въ настоящее время приписываетъ имъ нѣкоторое дѣйствіе.

¹⁾ Прежнее мнѣніе, что *aconit. lycostonin* вообще недовѣтъ, мы должны отвергнуть. Особенно корни дѣйствуютъ далеко безразлично. Впрочемъ, ссылаемся на работу Шроффа младшаго.

Вератринъ ¹⁾.

§ 219. *Вератринъ* есть дѣйствующая составная часть *спмянъ сабадиллы* (отъ *veratrum sabadilla* Retz и *sabadilla officinalis* Brandt).

§ 220. Относительно *дѣйствія* этого алкалоида, при внутреннемъ употребленіи, пока можно сказать только то, что оно выражается сильнымъ раздраженіемъ въ желудкѣ и кишечномъ каналѣ, вслѣдствіе чего появляются рвота и затѣмъ болѣе или менѣе сильныя воспалительныя явленія. У животныхъ наблюдали, что послѣднія достигаютъ полной картины *gastroenteritidis*. Какъ показываютъ уже появляющееся въ началѣ учащеніе и слѣдующее затѣмъ замедленіе ударовъ сердца, съ этими мѣстными пораженіями соединяются и такія, которыя говорятъ за переходъ яда въ кровь ²⁾. При опытахъ отравленія кошекъ, произведенныхъ подъ моимъ руководствомъ Мазингомъ, послѣ смерти, вератринъ легко можно было найти въ крови, а также и въ мочѣ, выпущенной передъ смертью. Онъ даже весьма быстро выдѣляется изъ тѣла мочою. Со стороны печени, селезенки, поджелудочной желѣзы, мозга, почекъ и т. д. нельзя было замѣтить особенной наклонности къ задержанію яда. Въ каловыхъ массахъ мы не могли найти присутствія вератрина. При отравленіяхъ со смертнымъ исходомъ часть яда болѣею частію можетъ быть еще найдена въ желудкѣ или верхнемъ отдѣлѣ кишечнаго канала, но не должно упускать изъ виду и крови. Такъ какъ при отравленіяхъ вератриномъ въ большинствѣ случаевъ скоро появляется рвота, то должно имѣть въ виду и такой слу-

¹⁾ Въ прежнее время Брандесъ называлъ этотъ алкалоидъ «сабадиллиномъ». Позднѣе названіе это перешло къ другому растительному основанію, находящемуся въ незначительномъ количествѣ въ сѣменахъ сабадиллы. Въ стержнѣ корня *veratri albi* Bergii. не находится вератрина, но онъ встрѣчается, по Шроффу младшему, въ корнѣ *v. lobelianii*. Въ первомъ, а также въ *v. nigum* L. и *v. viride* L., находятся алкалоидъ жервинъ. Въ послѣднемъ растеніи Буллокъ находитъ еще два алкалоида: вератринъ и вератронинъ, при чемъ онъ не замѣчаетъ, однако, присутствія жервина. Въ клубняхъ безвременника (*colchicum*), въ которыхъ Неллетъ предполагалъ прежде присутствіе вератрина, послѣдняго не находится.

²⁾ О физиологическомъ дѣйствіи вератрина, особенно о подтвержденіи прежняго взгляда Фольскера на значеніе его, какъ мышечнаго яда, см. сообщеніе Гутманна въ *Arch. f. Anat. u. Phys.*, 1866, стр. 495 и, далѣе, у *Пейпмана* въ *Arch. f. Klin. Med.*, т. 6, стр. 156.

чай, что часть яда снова извергается из тѣла съ рвотою. Существующіе протоколы вскрытій часто говорятъ о замѣченной гипереміи мозга, его оболочекъ, легкихъ и почекъ. При *наружномъ* употребленіи (напримѣръ, въ формѣ *unguentum veratrini*) вератринъ производитъ чувство покалыванія, колющую боль и, наконецъ, ощущеніе холода. Малѣйшія частицы пыли этого алкалоида, попадая на слизистую оболочку носа, вызываютъ боль и сильное чиханіе. Попадая на соединительную оболочку глаза, вератринъ также производитъ въ сильной степени мѣстное раздражающее дѣйствіе, но при этомъ преобладаютъ воспалительныя явленія на непосредственно пораженныхъ мѣстахъ. Иногда при этомъ замѣчается расширеніе зрачка или же, наоборотъ, суженіе его.

§ 221. *Отдѣленіе* вератрина легко удается по способамъ съ петролевымъ эфиромъ, амиловымъ алкоголемъ или бензиномъ. Однако, не должно упускать изъ виду, что часть алкалоида извлекается уже изъ кислаго воднаго раствора бензиномъ и въ особенности хлороформомъ и амиловымъ алкоголемъ. Такъ какъ петролевый эфиръ не извлекаетъ алкалоида изъ кислаго (съ сѣрной кислотой) воднаго раствора, то для отдѣленія его должно пользоваться именно этой жидкостью, не смотря на то, что растворимость его въ ней не столь значительна, какъ, напримѣръ, въ бензинѣ, хлороформѣ или амиловомъ спиртѣ. При выпариваніи растворовъ въ петролевомъ эфирѣ, бензинѣ или хлороформѣ, съ подогреваніемъ, алкалоидъ остается въ видѣ слегка окрашенной, смолистой, аморфной массы. Если выпариваніе производится при обыкновенной температурѣ, то иногда замѣчаются признаки начавшейся кристаллизаціи.

§ 222. Для *распознаванія* вератрина должно обращать вниманіе еще на слѣдующія свойства.

Онъ бѣлъ, изъ спирта съ трудомъ кристаллизуется въ безцвѣтныхъ призмахъ, дѣлающихся на воздухѣ фарфоровидными. При возвышенной температурѣ (около 113° Ц.) онъ плавится въ смолообразную массу, а при болѣе высокой температурѣ отчасти возгоняется, давая кристаллическій возгонъ (см. выше). Онъ легко растворимъ въ винномъ спиртѣ (въ 3 частяхъ) и хлороформѣ (приблизительно, въ 2 чч.), нѣсколько труднѣе растворимъ въ бензинѣ, амиловомъ спиртѣ и въ эфирѣ (приблизительно, въ 10 чч.), еще труднѣе въ петролевомъ эфирѣ. Вода растворяетъ его весьма мало. Разведенныя кислоты растворяютъ его легко, давая трудно кристаллизующіеся соли. Изъ кислаго раствора онъ осаждается ѣдкимъ кали, ѣдкимъ натромъ, аммиакомъ

в углекислыми щелочами; осадок въ началѣ аморфенъ, затѣмъ постепенно становится кристаллическимъ. Въ избытокъ ѣдкого кали осадокъ растворимъ: холодная аммиачная жидкость растворяетъ небольшія количества, которыя отчасти снова выделяются при нагреваніи. Кислая углекислая щелочь не даетъ осадковъ на холоду, при нагреваніи же—отчасти выделяютъ ихъ.

О весьма характеристическомъ *отношеніи вератрина къ сѣрной кислотѣ*, Эрлмановскому реактиву и т. д., равно какъ и объ отношеніи къ Майеровскому реактиву, было уже говорено въ § 159 (16 а. с. н. и 4). Красивое красное окрашиваніе, появляющееся въ растворѣ его въ концентрированной сѣрной кислотѣ постепенно, а при осторожномъ прибавленіи, приблизительно, такого-же объема бромовой воды, тотчасъ-же, не можетъ быть смѣшано съ реакціей бруцина. Смѣшеніе съ салициномъ, популиномъ, колоцинтинномъ и сирингинномъ избѣгается посредствомъ реакціи этихъ веществъ на реактивъ Фрѣде, на окисляющія средства и посредствомъ реакціи вератрина съ соляной кислотой.

Последняя состоитъ въ томъ, что *вератринъ, нагреваемый некоторое время съ концентрированной соляной кислотой, получаетъ великодушный красный цвѣтъ*.

Я сравнилъ при помощи П. Мазинга чувствительность этой прекрасной реакціи съ чувствительностію реакціи на сѣрную кислоту. Последняя реакція можетъ быть еще явственнѣе замѣчена при употребленіи 0,00034 грам. вератрина, слабо замѣтна при 0,00017 грам. и едва замѣтна при 0,000085 грам. Реакція съ соляной кислотой еще очень явственнѣе замѣтна при 0,00017 грам., при 0,000085 грам. она уже незамѣтна. Преимущество реакціи съ соляной кислотой заключается въ томъ, что она въ томъ случаѣ, если алкалоидъ полученъ несовершенно чистымъ, долѣе остается замѣтной, чѣмъ реакція съ сѣрной кислотой. Проба съ соляной кислотой производилась обыкновенно такъ, что остатокъ алкалоида, находящійся на часовомъ стеклышкѣ, обливался однимъ куб. сант. дымящейся соляной кислоты и возможно быстро растворялся въ ней. Жидкость, помѣщенная затѣмъ въ узкій пробирный цилиндръ, кипятилась въ теченіи 1—2 минутъ. Стрихнинъ, кофеинъ и хининъ не нарушаютъ реакціи ни съ сѣрной, ни съ соляной кислотами. Красный растворъ вератрина можно сохранять въ теченіи недѣль, и цвѣтъ его не теряется. При *сирингинѣ*, хотя и наблюдается красное или синее окрашиваніе съ концентрированной соляной кислотой, по

окрашивание это появляется уже на холоду и исчезает при нагревании. При *самовинарнии* явления тоже. Равнымъ образомъ и то яркое окрашивание, которое принимаетъ съ соляной кислотой *реадинъ*, наступаетъ уже на холоду (быстро).

Чувствительность къ другимъ реактивамъ выразилась слѣдующимъ образомъ:

Въ 0,1 миллиграмм. вератрина, раствореннаго въ 0,5 куб. сант. воды, содержащей сѣрную кислоту (1 : 5000), іодъ въ растворѣ іодистаго калия, молибдено-фосфорная кислота, двойная соль іодистаго калия и іодистой ртути и дубильная кислота давали явственную мутность. Вольфрамово-фосфорная кислота и двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута давали въ этомъ растворѣ слабую мутность, двойная соль іодистаго калия и іодистаго кадмія очень слабое помутнѣніе, а хлористое золото—никакого помутнѣнія.

0,5 миллиграмм. вератрина, раствореннаго въ 0,5 куб. сант. воды, содержащей сѣрную кислоту (1 : 1000), давали съ хлористымъ золотомъ и пикриновой кислотой явственный осадокъ, съ хлористой платиной очень незначительный осадокъ, съ двухромокислымъ калии никакого осадка.

0,1 миллиграмм. при раствореніи въ 0,5 куб. сант. подкисленной воды (1 : 500) давали отъ двухромовислого калии явственную мутность, отъ роданистаго и отъ іодистаго калия слабую мутность, отъ сулемы едва замѣтную мутность.

Остальные реакціи:

1) Хлорновислое кали, а также красная кровяная соль, даже въ довольно концентрированныхъ растворахъ, не даютъ кристаллизующихся осадковъ.

2) Питронпруссидный натрій даетъ незначительную мутность.

§ 223. При употребленіи нашихъ отдѣлительныхъ способовъ вератринъ можетъ быть извлеченъ посредствомъ петролеваго ээира вмѣстѣ съ *стрихниномъ*, *бруциномъ*, *хининомъ* и *эметиномъ*. Тамъ, гдѣ дѣло идетъ о качественномъ открытіи, смѣшенія можно избѣгнуть по отношенію вератрина къ соляной кислотѣ. Отдѣлить *стрихнинъ* и *бруцинъ* можно попытаться, пользуясь болѣе легкой растворимостью вератрина въ абсолютномъ ээирѣ. *Хининъ*, какъ уже было замѣчено въ другомъ мѣстѣ, могъ бы быть осажденъ, по крайней мѣрѣ изъ кон-

центрированныхъ растворовъ, кислымъ углекислымъ натромъ (на холоду); такимъ же образомъ можно бы освободиться отъ *зметина*.

Какъ уже было сказано ранѣе, въ сѣменахъ сабадиллы находится еще другой алкалоидъ, названный *сабадиллиномъ*. Изслѣдованія, произведенныя мною вмѣстѣ съ Вейгелиномъ ¹⁾, подтвердили существованіе этого алкалоида и показали присутствіе еще третьяго основанія, названнаго нами *сабатриномъ*. Здѣсь мы тѣмъ болѣе имѣемъ поводовъ указать на эти вещества, что оба они изолируются тѣми-же способами, какъ и вератринъ, и въ характеристическихъ реакціяхъ съ сѣрной и соляной кислотами столь сходны съ вератриномъ, что даже спектральный анализъ не можетъ обнаружить никакой разницы. *Въ отношеніи же физиологическаго дѣйствія оба вещества такъ значительно уклоняются отъ вератрина, что едва ли даже могутъ быть отнесены къ ядамъ.* Поэтому тамъ, гдѣ предполагаютъ найденнымъ вератринъ, окончательнаго рѣшенія должно ждать отъ физиологическихъ опытовъ.

Изъ изслѣдованій Вейгелина видно, что чистый вератринъ, взятый въ уксуспоисломъ растворѣ (4 : 1000), дѣйствуетъ еще весьма энергично на большую лягушку, если употребляется въ дозахъ отъ 0,0004 грам. на 0,1 куб. сант. раствора. Весьма быстро появляются рвотныя движенія; движенія сердца замедляются. Если передъподкожнымъ употребленіемъ вышеозначеннаго количества число ударовъ сердца было 60 въ минуту, то оно равняется по прошествіи.

3	мин.	=	50
5	"	=	40
10	"	=	32
90	"	=	8

Затѣмъ дѣятельность сердца становилась совершенно неправильною, по временамъ оно даже останавливалось. У небольшой лягушки 0,0006 грам. (0,15 куб. сант. раствора) произвели чрезъ 1 минуту появленіе рвотнаго движенія, чрезъ 5 минутъ замедленіе дѣятельности сердца съ 52 на 44 удара, еще чрезъ 10 минутъ она равнялась 42, а чрезъ 35 минутъ послѣ введенія

¹⁾ Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 85. *Вейгелинъ*: Unters. über die Alkaloide d. Sabadillasamens. Диссерт., Дортм., 1871.

яда — 15. Затѣмъ дѣятельность сердца также сдѣлалась неправильной.

Столбнякъ наступалъ у лягушекъ только послѣ значительныхъ приѣмовъ. У одной лягушки средней величины послѣ 0,002 грам. вератрина (0,5 куб. сант. раствора) почти тотчасъ-же явились рвотныя движенія, а по прошествіи 15 минутъ рѣзкій столбнякъ; рефлекторныя движенія отъ прикосновенія сохранились, а по прошествіи часа наступила смерть. У другой лягушки средней величины послѣ 0,004 грам. (1 куб. сант. раствора) рвотныя движенія появились тотчасъ-же, затѣмъ чрезъ 10 минутъ слѣдовалъ продолжительный рефлекторный столбнякъ. Этотъ и послѣдующій опыты съ сабатриномъ и сабадиллиномъ выбраны изъ большого числа опытовъ, въполнѣ согласныхъ между собою.

0,0006 грам. (0,15 куб. сант. раствора) сабатрина производили у лягушки средней величины только въ началѣ незначительное учащеніе сердечныхъ ударовъ, въ остальныхъ же отношеніяхъ никакого расстройства. Найдено было по прошествіи

5 мин.	56	удар.	сердца.
20 "	60	"	"
32 "	56	"	"

У другой лягушки средней величины отъ 0,002 грам. (0,5 куб. сант. раствора), у третьей, меньшей, лягушки даже отъ 0,004 грам. (1 куб. сант. раствора) не замѣчалось никакого дѣйствія. Когда, наконецъ, лягушкѣ средней величины введено было подъ кожу 0,1 грам. сухаго сабатрина, то хотя и развился постепенно параличъ конечностей, а на другой день наступила смерть, но при этомъ не было замѣчено ни одного изъ характеристическихъ признаковъ отравленія вератриномъ.

Совершенно также, какъ сабатринъ, дѣйствовалъ и сабадиллинъ. Небольшой лягушкѣ введено было 0,0012 грам. (0,3 куб. сант. раствора). Предварительно сосчитано было 32 сокращенія сердца въ минуту. По прошествіи 8 минутъ—56, чрезъ 17 минутъ 52. У маленькой лягушки—0,004 грм. (1 куб. сант. раствора) не произвели никакого измѣненія. На третьей лягушкѣ, средней величины, при введеніи 0,1 грам. сухаго сабадиллина, постепенно замѣченъ былъ полный параличъ конечностей, а по прошествіи, приблизительно, 24 часовъ наступила смерть.

Сабатринъ и сабадиллинъ раздѣляютъ также химическія реак-

ціи вератрина съ двойными солями іодистаго калия, съ іодистыми соединениями ртути, кадмія и висмута, съ іодомъ въ растворѣ іодистаго калия, съ хлористымъ золотомъ, молибдено-фосфорной кислотой, вольфрамово-фосфорной кислотой и съ дубильной кислотой. Они также, какъ и вератринъ, не осаждаются, даже изъ концентрированныхъ растворовъ желѣзистоціанистымъ калиемъ, полуторно-хлористымъ желѣзомъ, двойной солью полуторно-хлористаго иридія съ хлористымъ натріемъ и бромовой водой. Но съ другой стороны, въ отличіе отъ вератрива, они не осаждаются также въ растворахъ 1 : 150 двухромокислымъ кали, роданистымъ калиемъ, красной кровяной солью, фосфорнокислымъ натромъ, хлористымъ палладіемъ, пикриновой кислотой, двойной солью полуторно-хлористаго иридія съ хлористымъ калиемъ, сулемой, хлористой платиной и іодистымъ калиемъ. Можно бы думать, что именно этими отношеніями можно воспользоваться для дифференціального распознаванія. Однако, къ сожалѣнію, должно замѣтить, что нашими опытами съ вератриномъ доказано существованіе втораго, легко растворимаго въ водѣ, водонзмѣненія этого алкалоида, фізіологически дѣйствующаго совершенно одинаково, но осадки котораго съ названными реактивами гораздо легче растворимы, чѣмъ при обыкновенномъ вератринѣ. Во всякомъ случаѣ различныя отношенія въ хлорной водѣ вератрина съ одной стороны и сабатрина и сабадиллина съ другой могутъ имѣть нѣкоторое значеніе. Вератринъ растворяется въ этомъ реактивѣ съ желтоватымъ окрашиваніемъ, и растворъ его становится отъ амміака золотисто-желтымъ. Оба же другіе алкалоида не окрашиваются отъ хлорной воды, а также отъ прибавленія амміака къ растворамъ ихъ въ хлорной водѣ.

Только-что упомянутое растворимое въ водѣ видоизмѣненіе вератрина образуется въ томъ случаѣ, когда холодная водная вытяжка сѣмянъ сабадиллы осаждается амміакомъ; въ незначительномъ количествѣ она образуется и въ томъ случаѣ, когда чистые растворы вератрина въ разведенныхъ кислотахъ обрабатываются на холоду амміакомъ. Хотя при этомъ и наблюдается болѣею частію образованіе осадка, но во 1-хъ послѣдній далеко не соотвѣтствуетъ всему количеству находящагося вератрина и во 2-хъ онъ снова совершенно растворяется въ чистой водѣ. Водный растворъ вератрина можетъ быть выпаренъ при умѣрен-

номъ нагрѣваніи, еще лучше въ пустотѣ, и аморфный остатокъ его также растворимъ еще въ водѣ. Только послѣ продолжительнаго дѣйствія температуры кипѣнія или послѣ растворенія въ эфирѣ, бензинѣ и т. д. растворимое водоизмѣненіе снова превращается въ нерастворимое. Описывая это водоизмѣненіе вератрина, какъ растворимое въ водѣ, и долженъ добавить, что отъ значительнаго количества амміака оно выдѣляется изъ раствора, но осадокъ также растворимъ въ чистой водѣ; поэтому, если изъ холодныхъ растворовъ вератрина послѣдній осаждается отъ незначительнаго избытка амміака, то въ фильтратѣ, отдѣленномъ отъ осадка, дальнѣйшее прибавленіе амміака дастъ новый осадокъ.

Сказанное противорѣчитъ приведеннымъ выше указаніямъ, по которымъ вератринъ можетъ быть совершенно выдѣленъ амміакомъ изъ воднаго раствора. Осажденіе тогда только бываетъ болѣе или менѣе совершенно, когда производится въ кипящемъ растворѣ. Послѣдняго рода осадокъ относится къ чистой водѣ также, какъ и обыкновенный вератринъ.

Въ растворахъ сабатрина и сабадиллина въ водѣ, подкисленной соляной кислотой, при концентраціи 1 : 150, амміакъ и углекислый амміакъ не производили осадковъ ни при высокой температурѣ, ни на холоду. Ёдкое и углекислое кали не давали въ растворахъ обоихъ алкалоидовъ никакой мути; при кипяченіи только въ растворѣ сабатрина появлялась муть, снова исчезающая отъ дальнѣйшаго прибавленія ёдкаго или углекислаго кали. Кислые углекислые соли кали или натра не давали осадковъ въ растворахъ сабатрина и сабадиллина ни на холоду, ни при нагрѣваніи.

Относительно растворимости трехъ алкалоидовъ сабадиллинъ было замѣчено, что всѣ они легко растворимы въ алкоголь. Въ холодной водѣ растворяются:

обыкновен. вератринъ при 1 : 1000	оба отношенія были уже известны прежде и подтверждены Вейгелиномъ.
сабадиллинъ при 1 : 150	
сабатринъ при 1 : 40	

Въ эфирѣ также легче всѣхъ растворяется сабатринъ, за тѣмъ слѣдуетъ вератринъ и, наконецъ, сабадиллинъ, который переходитъ въ названное растворяющее средство только въ видѣ слѣдовъ.

Изъ трехъ алкалоидовъ сабатринъ не былъ полученъ въ кристаллическомъ видѣ; кристаллическое соединеніе, которое могло быть получено до сихъ поръ изъ него, есть двойная соль съ золотомъ, которая постепенно выдѣляется изъ растворовъ солянокислаго сабатрина, обработанныхъ избыткомъ хлористаго золота. Оно появляется въ видѣ шарообразныхъ друзъ, состоящихъ изъ маленькихъ призматическихъ или иглообразныхъ кристалловъ. Вератринъ кристаллизуется, какъ это замѣтилъ уже Меркъ, лучше всего изъ раствора въ алкогольѣ, обработаннаго, по возможности, большимъ количествомъ воды. Кристаллы разлагаются на воздухѣ очень быстро, — вѣроятно, потому что отдаютъ воду. Сабадиллинъ получается въ очень красивомъ видѣ, кристаллизovanымъ въ табличкахъ изъ горячаго раствора въ бензинѣ.

Все три алкалоида суть сильныя основанія, что заслуживаетъ особаго вниманія, въ виду значительнаго найденнаго въ нихъ содержанія кислорода. На лакмусъ они дѣйствуютъ, какъ сильныя щелочи, а отъ прибавленія сѣрной или соляной кислоты тогда только становятся нѣйтральными, когда на одинъ эквивалентъ придется одна частица H^2SO^4 или $2HCl$. Соли мы не могли получить въ кристаллическомъ видѣ, но при діализѣ онѣ относятся, какъ кристаллоиды. Круговой поляризаціи въ водныхъ растворахъ не наблюдается.

Я долго сомнѣвался въ томъ, дѣйствительно ли сабатринъ должно считать самостоятельнымъ соединеніемъ, или же онъ есть только нечистый сабадиллинъ. Только явленія при обработкѣ кислотами, различныя отношенія къ эфиру и водѣ, неодинаковая точка плавленія (сабадиллинъ плавится при 200° , а сабатринъ — около 170° , вератринъ при 150°) и неспособность сабатрина къ кристаллизаціи убѣдили меня, что сабатринъ долженъ быть считаемъ отличнымъ отъ сабадиллина. При смѣси сабадиллина и вератрина различить ихъ на основаніи физіологическаго дѣйствія невозможно.

Жервинъ даетъ въ разведенной сѣрной кислотѣ трудно растворимую сѣрнокислую соль и отличается по своимъ отношеніямъ къ концентрированнымъ кислотамъ сѣрной и соляной. При дѣйствіи первой, онъ становится бурымъ и затѣмъ зеленовато-бурымъ, при дѣйствіи же послѣдней — бурымъ. Излѣдовавъ бѣлый и зеленый корни чемерицы, я получилъ слѣдующіе результаты.

Петролевый эфиръ извлекаетъ изъ кислой жидкости очень мало веществъ, которыя не окрашиваются отъ прибавленія, концентрированной сѣрной кислоты, какъ чистой, такъ и содержащей азотную; отъ прибавленія же сѣрной кислоты съ бромомъ получается блѣднокрасноватое окрашиваніе. Бензинъ извлекаетъ нѣсколько больше, и въ этой вытяжкѣ сѣрная кислота, одна или съ бромомъ также даетъ грязноватокрасное окрашиваніе (вератриндинъ Буллока?). Амиловый алкоголь извлекаетъ изъ кислаго раствора довольно много. Остатокъ отъ выпариванія становится съ сѣрной кислотой постепенно краснымъ, и при томъ цвѣтъ этотъ весьма близокъ къ чистому и яркому пурпуровому цвѣту, какой получается при изолированномъ такимъ-же образомъ вератринъ. Реактивъ Эрдмана растворяетъ этотъ остатокъ съ бурнымъ окрашиваніемъ, сѣрная кислота съ бромомъ даютъ только грязноватое бурокрасное окрашиваніе. Соляная кислота растворяетъ этотъ остатокъ на холоду съ красноватобурнымъ окрашиваніемъ; при кипяченіи растворъ этотъ становится не вишнево-краснымъ, какъ при вератринѣ, но бурнымъ (жержинъ). Хлороформная вытяжка изъ кислаго раствора представляетъ сходство съ вытяжкой въ амиловомъ алкоголь. Въ растворѣ обоихъ остатковъ въ водѣ, подкисленной сѣрной кислотой, хлористая платина, іодъ въ растворѣ іодистаго калия, двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута и молибдено-фосфорная кислота производятъ только незначительную мутность. Изъ спиртнаго раствора петролевый эфиръ извлекаетъ мало, бензинъ, хлороформъ и амиловый алкоголь извлекаютъ преимущественно жержинъ, который растворяется въ сѣрной кислотѣ съ бурнымъ окрашиваніемъ, переходящимъ затѣмъ въ зеленоватое; отъ разведенной сѣрной кислоты, двойной соли іодистаго калия и іодистаго висмута и отъ молибдено-фосфорной кислоты опъ осаждается и даетъ съ соляной кислотой упомянутую уже выше реакцію.

Собравъ нѣсколько наблюденій относительно *vegetrum lobelianum*, я считаю себя въ правѣ думать, что Профъ ¹⁾ младшій присвоихъ изслѣдованій названнаго растенія пришелъ болѣею частію къ противурѣчивымъ результатамъ вслѣдствіе присутствія въ значительномъ количествѣ другаго алкалоида, сходнаго

¹⁾ Wiener med. Jahrbücher, 1872, тетр. 4.

съ вератриномъ по реакціямъ на сѣрную и соляную кислоту, но отличающагося отъ него трудной растворимостью своей кислой сѣрнокислой соли, кристаллизующейся въ призматическихъ кристаллахъ, заостренныхъ сверху и снизу. Такого рода препаратъ, хотя и находится въ настоящее время въ торговлѣ подъ именемъ жервина, какъ это призналъ и Шроффъ, но не имѣетъ ничего общаго съ оригинальной пробой этого алкалоида, полученіемъ небольшого количества котораго я обязанъ любезности Симона. Сообщенныя выше свѣденія о жервинѣ основаны на опытахъ съ этой порціей ¹⁾).

Физостигминъ (эзеринъ).

§ 224. Этимъ именемъ называется дѣйствующее вещество *кал-лабарскихъ бобовъ* (сѣмена *physostigma venenosum* Balf), употребляемое съ недавняго времени въ глазной практикѣ и служа-

¹⁾ Заклучая эту главу, я хочу сказать нѣсколько словъ о дѣйствующей составной части *radicis hellebori nigri, foetidi et viridis*. По изслѣдованіямъ Гуземанна и Мархе, въ этихъ веществахъ не находится никакого алкалоида, дѣйствіе же ихъ должно быть приписано двумъ глюкозидамъ: *геллеборенину* и *геллеборину*. Первый растворимъ въ водѣ, но осаждается изъ этого раствора молибдено-фосфорнокислымъ и метавольфрамовокислымъ натромъ, а также таниномъ. Онъ бѣлъ, гигроскопиченъ, имѣетъ сладковато-горькій вкусъ, вызываетъ чиханіе. Въ абсолютномъ алкоголѣ онъ трудно растворимъ, въ эфирѣ весьма мало растворимъ. Концентрированная сѣрная кислота растворяетъ его почти мгновенно, производа великолѣпное яркочерное окрашиваніе. Двойной гидратъ кислоты дѣйствуетъ также, какъ и концентрированная кислота; тройной гидратъ дѣйствуетъ медленнѣе. Концентрированная соляная кислота даетъ безцвѣтный растворъ (см. § 161. V. 1. b β). — *Геллеборинъ* трудно растворимъ въ водѣ и эфирѣ, легко растворимъ въ алкоголѣ и хлороформѣ. Концентрированная сѣрная кислота постепенно окрашиваетъ его въ фиолетовый цвѣтъ.

Изъ обоихъ глюкозидовъ для насъ въ особенности важенъ *геллеборенинъ*, такъ какъ онъ дѣйствуетъ довольно энергично и сходно съ дигиталиномъ. При изслѣдованіи на алкалоиды, онъ извлекается изъ кислой водной вытяжки хлороформомъ и амиловымъ алкоголемъ. Я убѣдился опытами надъ *rad. hellebori nigri et viridis*, что изъ обоихъ посредствомъ хлороформа можно извлечь вещество, которое въ физиологическомъ смыслѣ дѣйствуетъ также, какъ *геллеборенинъ* и которое иногда добывается въ столь чистомъ видѣ, что реакція съ сѣрной кислотой получается иногда удовлетворительно. Кромѣ того, кислая водная вытяжка отдавала въ петролеовый эфиръ и въ особенности въ бензинъ аморфное вещество, неимѣвшее никакого физиологическаго дѣйствія, но растворявшееся въ концентрированной сѣрной кислотѣ съ фиолетовымъ окрашиваніемъ, переходившимъ затѣмъ въ зеленовато-синее и, наконецъ, въ бурое. См. Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 45.

щее у некоторых диких народов средством для божьяго суда.

Случаи отравленія калабарскими бобами на людяхъ въ послѣднее время наблюдаемы были чаще. Относительно различныхъ *припадковъ* при такихъ отравленіяхъ я ссылаюсь на оригинальныя работы ¹⁾. Какъ на особенно характеристическое физиологическое дѣйствіе этого яда, я укажу только на сильное суженіе зрачка, наступающее при наружномъ приложеніи его къ соединительной оболочкѣ глаза (не всегда послѣ внутренняго употребленія). Явленіе это столь рѣзко, что заслуживаетъ полного вниманія, какъ реакція для распознаванія тамъ, гдѣ предполагается отравленіе калабарскими бобами, и ядъ считается выдѣленнымъ ²⁾.

При опытахъ съ отравленіемъ животныхъ, произведенныхъ Пандеромъ и мною, мы всегда наблюдали сильно выраженное воспаленіе желудка и кишокъ, даже въ томъ случаѣ, когда ядъ былъ вводимъ подъ кожу. Точно также и при подкожномъ употребленіи физостигминъ долгое время былъ находитъ въ желудкѣ и кишкахъ, такъ какъ онъ попадалъ въ нихъ частію съ слюною, частію съ желчью. Мы находили его также и въ каловыхъ массахъ. Слюна, выделяющаяся послѣ введенія физостигмина въ большое количество, также содержитъ алкалоидъ. Послѣдній, по видимому, нѣсколько разъ всасывается изъ желудка

¹⁾ См. *Annalen* въ Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 2, стр. 499 и также: *Ueber eine Monstervergiftung*, Jahrg. 4, стр. 35.

²⁾ Суженіе зрачка наблюдается и при употребленіи *мускарина*, алкалоида мухомора. Алкалоидъ этотъ представляетъ вещество, обладающее сильной щелочной реакціей, весьма легко растворимое въ водѣ и абсолютномъ спиртѣ, нерастворимое въ эфирѣ, трудно растворимое въ хлороформѣ и не дающее никакого окрашиванія на холоду съ серной и азотной кислотами. При дѣйствіи сулемы и двойныхъ солей іодистаго калия съ іодистыми соединеніями ртути и висмута, вещество это выделяется въ видѣ аморфнаго осадка, который въ послѣдствіи становится кристалличнымъ. Хлористое золото, бромовая вода, молибденофосфорная и вольфрамовофосфорная кислоты даютъ аморфные осадки; дубильная кислота выделяетъ свободный алкалоидъ только изъ концентрированныхъ растворовъ. Хлористая платина, іодъ въ растворѣ іодистаго калия, двойная соль цинистаго калия и цинистой платины и желтая кровавая соль вообще не даютъ осадковъ. О дѣйствіи этого алкалоида см. *Шмидеберга* и *Гоппе*, Das Muscarin, Лейпцигъ, 1869 и *Рюккерта* Darstellung und Wirkung des Muscarins. Inaug.-Diss., Марбургъ, 1872 [Извлеченіе въ Arch. f. Pharm., т. 2 (3 R.), стр. 325].

и снова выдѣляется со слюною и т. д. Во всякомъ случаѣ физостигминъ можетъ быть найденъ въ крови и печени много времени спустя послѣ введенія въ организмъ. Если имѣется моча, то ее можно изслѣдовать на физостигминъ съ надеждой на успѣхъ.

§ 225. *Химическія особенности* физостигмина изучены Гобсомъ и Гессе ¹⁾, а также Амеде, Ва и Левеномъ ²⁾. Хотя данныя въ цитированныхъ работахъ въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ несходны, но изъ нихъ можно всё-таки вывести, что алкалоидъ этотъ легко разлагается при химической обработкѣ. Когда наступило подобное разложеніе, то въ этомъ легко убѣдиться, потому что первоначально безцвѣтный растворъ алкалоида, особенно въ присутствіи кислотъ, принимаетъ красивый красный цвѣтъ. Разложеніе наступаетъ, напримѣръ, уже тогда, когда въ теченіи нѣкотораго времени растворъ подвергался дѣйствию свѣта, особенно же при возвышенной температурѣ (40—50°Ц.).

Послѣднее обстоятельство должно имѣть въ виду въ томъ случаѣ, если мы желаемъ выдѣлить алкалоидъ изъ изслѣдуемаго объекта. Извлеченіе кислой водой должно быть производимо при очень низкой температурѣ и въ темномъ помѣщеніи. Далѣе, по своимъ наблюденіямъ, физостигминъ можетъ быть извлекаемъ изъ щелочнаго воднаго раствора посредствомъ петролеваго эфиръ. Конечно, при обработкѣ первой кислой вытяжки бензиномъ, амилowymъ алкоголемъ или хлороформомъ часть физостигмина можетъ переходить въ эти жидкости, но количество это такъ ничтожно, что не можетъ быть открыто химическими способами. Въ этомъ случаѣ только глазъ кошки можетъ обнаружить присутствіе алкалоида съуженіемъ зрачка, производимымъ остаткомъ отъ выпариванія, раствореннымъ въ небольшомъ количествѣ воды, подкисленной сѣрной кислотой.

§ 226. Объ остальныхъ *свойствахъ* физостигмина извѣстно слѣдующее:

Онъ кристаллизуется въ неясныхъ формахъ, въ видѣ безцвѣтной массы, дающей сильно щелочную реакцію и никакого опредѣленнаго вкуса. Онъ мало растворимъ въ водѣ, легко растворимъ въ спиртѣ, хлороформѣ, бензинѣ, сѣрнымъ углеродѣ и амилowymъ спиртѣ. Изъ эфиръ

¹⁾ Annalen d. Chem. u. Pharm., т. 129, стр. 82, 113 и 111.

²⁾ Comptes rendus, т. 60, стр. 1194.

³⁾ Онъ можетъ быть вполне извлеченъ изъ калабарскихъ бобовъ посредствомъ алкоголя (съ прибавленіемъ или безъ прибавленія кислоты).

наго раствора онъ можетъ быть привлеченъ животнымъ углемъ. Водный аммиакъ растворяетъ его легко, точно также, какъ и растворы йодкаго натра и соды. Уксуснокислый растворъ выделяетъ отъ прибавленія кислаго углекислаго натра маслянистыя капли. Разведенныя кислоты, даже водный растворъ углекислоты, легко растворяютъ физостигминъ. Растворъ (даже и щелочной) въ началѣ является безцвѣтнымъ, но затѣмъ, подъ вліяніемъ упомянутыхъ выше условий, становится красноватымъ или часто красивымъ вишневокраснымъ. Сѣрнодородъ, сѣрнистая кислота, сѣрноватистокислый натръ обезцвѣчиваютъ красный растворъ ¹⁾. Въ свободномъ состояніи онъ осаждаетъ изъ растворовъ полуторнохлористаго желѣза водную окись желѣза.

Реакціи:

1) Концентрированная сѣрная кислота вызываетъ при 1 млгрм. и даже при 0,5 млгрм. физостигмина замѣтное желтоватое окрашиваніе, которое въ теченіи 24—26 часовъ уже уступаетъ мѣсто красноватому ²⁾.

2) Сѣрная кислота и бромовая вода производятъ, даже при 0,05 млгрм., красновато-бурое окрашиваніе.

3) Растворъ хлорной извести вызываетъ при 1 млгрм. и даже при 0,5 млгрм., въ теченіи 5—10 минутъ, красноватое окрашиваніе, при употребленіи на сказанное количество 1 куб. сант. раствора хлорной извести.

4) Желтоватый осадокъ, производимый одной бромовой водой, появлялся даже при разведеніи 1:5000; кошенильно-красный осадокъ отъ іода въ растворѣ іодистаго калия—при разведеніи 1:25000.

Молибдено-фосфорная кислота также давала осадокъ въ растворахъ при 1:25000.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута давала обильный осадокъ при 1:10000 и слабый осадокъ даже при разведеніи 1:25000.

Двойная соль іодистаго калия и іодистой ртути производила, при 1:5000 осадокъ, при 1:10000—незначительную опалесценцію.

¹⁾ При продолжительномъ кипяченіи, солянокислый растворъ становится орѣхово-бурымъ, такъ что смѣшеніе съ ператриномъ невозможно.

²⁾ Порція физостигмина, растворенная въ разведенной сѣрной кислотѣ, даетъ при нагреваніи на водяной банѣ и въ присутствіи избытка амміака, цѣлый рядъ цвѣтовъ, слѣдующихъ въ такомъ порядкѣ: красноватый, желтый, зеленый, синий. Превращенія эти должны быть счтены, по Петти, весьма характеристичными.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго кадмія давала желтовато-бѣлый осадокъ при 1:1000.

Хлористое золото давало осадокъ при 1:2000. Осадокъ быстро возстановляется.

Хлористая платина не даетъ осадка, даже при 1:250.

Сулема не давала осадка при 1:500, но давала его при 1:250. Осадокъ вскорѣ становился красноватымъ.

Дубильная кислота давала осадокъ при разведеніи 1:1000.

Пикриновая кислота не давала еще осадка при 1:250.

Двухромокислосое кали, при разведеніи 1:250, даетъ слабый осадокъ, но послѣ продолжительнаго стоянія жидкость получаетъ кровино-красное окрашиваніе.

Наличъ физостигминъ производилъ у собакъ въ дозахъ отъ 0,01 млгрм. явственное суженіе зрачка; столь энергическаго дѣйствія, какое замѣчали Вэ и Левенъ ¹⁾, по которымъ даже 0,0005 млгрм. ихъ эзерина производили суженіе зрачка у морскихъ свинокъ и кроликовъ, Пандеръ не наблюдалъ при своихъ опытахъ.

Могло быть доказано, что физостигминъ, смѣшанный съ кровью и сохраняемый въ теченіи 3 мѣсяцевъ (на 100 куб. сант. крови 2 млгрм. физостигмина), въ теченіи этого времени разлагался.

§ 227. *Физостигминъ* можетъ быть полученъ, при употребленіи указанныхъ выше отдѣлительныхъ способовъ, вмѣстѣ съ *хитидиномъ*, *цитизиномъ*, *атропиномъ*, *посциаминомъ*, *аконитиномъ*. Отдѣленіе отъ двухъ первыхъ алкалоидовъ можетъ быть произведено осажденіемъ ихъ изъ кислаго воднаго раствора посредствомъ амміака. Вспомогательнымъ средствомъ для открытія физостигмина вмѣстѣ съ аконитиномъ и атропиномъ могла бы, быть можетъ, служить реакція съ хлорной известью ²⁾.

¹⁾ Comptes rend., т. 60, стр. 1191. См. также L'Union médicale, 1865, n° 43, стр. 94.

²⁾ При довольно частыхъ въ настоящее время отравленіяхъ различными частями (особенно сѣменами) отъ *cytisus laburnum*, будетъ не бесполезно сказать нѣсколько словъ о свойствахъ находящагося въ этомъ растеніи алкалоиднаго яда *цитизина*. Относительно дѣйствія этого алкалоида я ссылаюсь на токсикологическія изслѣдованія Марше и на обнародованную казуистику отравленій цитизиномъ.

Rhagn. Journ. a. Trans., 1868 (Febr.), стр. 395 (отравленіе посредствомъ коры). Гинкельдейнъ въ Deutsche Klinik, 1873, стр. 252, n° 27. Химическія

Алкалоиды опія.

Морфинъ, наркотинъ, кодеинъ, папаверинъ, тебаинъ, нарцеинъ ¹⁾.

Эти и другіе, менѣе изслѣдованные, алкалоиды находятся въ опіѣ, высушенномъ млечномъ сокѣ незрѣлыхъ головокъ мака (*papaver somniferum* L.) Въ видѣ опія они входятъ въ составъ нѣкоторыхъ фармацевтическихъ препаратовъ, каковы, напр., *экстрактъ опія*, *настойка опія* и т. д. Въ высушенныхъ маковыхъ головкахъ фармакопеи (*capita papaveris*) тоже найдены нѣкоторые изъ названныхъ алкалоидовъ. Что касается до количества алкалоидовъ, находящихся въ различныхъ продажныхъ сортахъ опія, то оно весьма непостоянно. Въ худшихъ продажныхъ сортахъ, употребляемыхъ болѣею частию для куренія или потребляемыхъ внутрь на востокѣ, часто находится только 3—6%; въ сортахъ, употребляемыхъ, напримѣръ, въ аптекахъ, содержится 10—15%. Въ самыхъ же лучшихъ образцахъ, приготовляемыхъ въ различныхъ мѣстахъ въ послѣднее время, находятъ еще болѣе: по нѣкоторымъ указаніямъ даже до 20% алкалоидовъ. Изъ названныхъ растительныхъ оснований морфинъ находится во всѣхъ почти сортахъ опія въ значительномъ количествѣ,

свойства цитизина въ особенности изучены А. Гузманномъ и Марме (*Zeitschr. f. Chem.*, 1865, стр. 161 и *N. Jahrb. f. Pharm.*, 1869, т. 31, стр. 193). Изъ опытовъ ихъ слѣдуетъ, что цитизинъ есть очень сильное основание, весьма легко растворимое въ водѣ и алкоголѣ и трудно растворимое въ эфирѣ, бензинѣ и хлороформѣ. Хлористая платина даетъ двойное соединеніе, не очень трудно растворимое въ водѣ; хлористое золото осаждаетъ алкалоидъ изъ разведенныхъ растворовъ. Сулема и двухромовое кали не осаждаютъ его даже изъ концентрированныхъ растворовъ. Двойная соль іодистаго кали и іодистой ртути даетъ въ растворахъ крѣпостью до 1:7000 бѣлый, постепенно кристаллизующійся осадокъ; двойная соль іодистаго кали и іодистаго кадміи сразу выдѣляетъ кристаллическій осадокъ. Іодъ въ растворѣ іодистаго кали даетъ осадокъ изъ растворовъ, даже при 1:15000; тоже самое производятъ и бромовая вода. Молибденофосфорная кислота даетъ муть даже при 1:30000; дубильная и пикриновая кислоты—при 1:300. Концентрированная серная кислота даетъ безцвѣтный растворъ. Отъ прибавленія азотной кислоты появляется оранжевое окрашиваніе, отъ двухромовислаго кали—грязноватобурое. Выблываемъ съ эфиромъ, бензиномъ и хлороформомъ цитизинъ не можетъ быть извлеченъ изъ воднаго раствора.

¹⁾ Остальные алкалоиды опія, особенно изученные Гессе, я еще не изслѣдовалъ. См. о нихъ въ *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, т. 153, стр. 62 и *Suppl.* 8, стр. 261. О относительно токсикологій гидрококсарина см. *N. Rep. f. Pharm.*, 1873, т. 22, стр. 321.

отъ 3 до 17%. За нимъ слѣдуютъ наркотинъ (отъ 0,5 до 7%)¹⁾, кодеинъ и тебаинъ могутъ находиться въ количествѣ около 0,3 и не болѣе 0,6%, папаверинъ и нарцисинъ встрѣчаются въ количествѣ, едва превышающемъ 0,1%. Названные алкалоиды отчасти связаны въ опій съ меконовою кислотой.

При томъ разностороннемъ примѣненіи, которое находитъ себѣ опій въ медицинѣ и какъ средство наслажденія, понятно само собою, что при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ находящіеся въ немъ алкалоиды должны быть встрѣчаемы перѣдко. И, дѣйствительно, случаи отравленія этимъ веществомъ встрѣчаются довольно часто, какъ это можно ожидать уже а priori при знакомствѣ публики съ ядовитыми свойствами опія. Въ подобныхъ случаяхъ часто ставовится затруднительнымъ опредѣлить, дѣйствительно ли опій былъ введенъ съ цѣлю отравленія, или же онъ попалъ въ изслѣдуемый объектъ, какъ лѣкарство или какъ средство наслажденія. Понятно, что при изслѣдованіи на алкалоиды опія главное вниманіе должно быть обращено на морфинъ и наркотинъ, какъ на вещества, находящіеся въ болѣшихъ количествахъ. Кромѣ опія, также часто употребляются, какъ лѣкарства или же съ преступными цѣлями: *морфинъ и его соли* (*morphium sulfuricum, aceticum hydrochloratum* и т. д.). Только въ недавнее время стали употребляться, какъ лѣкарства, нѣсколько болѣе прежняго *кодеинъ, папаверинъ и нарцисинъ*.

§ 229. *Дѣйствіе опія на животный организмъ* болѣею частью сходно съ дѣйствіемъ морфія, что и не должно насъ удивлять, такъ какъ, во-первыхъ, вещество это находится въ опіѣ въ наибольшемъ количествѣ, а съ другой стороны дѣйствуетъ гораздо энергичнѣе, чѣмъ другіе алкалоиды, которые послѣ морфія составляютъ въ количественномъ отношеніи главную массу опія. Это въ особенности относится къ наркотину²⁾.

Изъ явленій, указывающихъ на отравленіе морфіемъ (или опіемъ) должно назвать являющееся въ началѣ возбужденіе, переходящее вскорѣ въ расслабленіе и затѣмъ въ смерть, происходя-

¹⁾ Въ нѣкоторыхъ анализахъ приводится болѣе количество, но, по моему мнѣнію, анализы эти требуютъ еще подтвержденія.

²⁾ Сравнительное изученіе дѣйствія различныхъ алкалоидовъ опія произведено въ недавнее время *Клодомъ-Бернаромъ*. См. *Compt. rend.*, т. 59, стр. 406, а также у Альберса въ *Arch. f. path. Anat.*, т. 26, стр. 225. Позднѣйшія работы *Фильки* напечатаны въ *Deutsche Klinik*, 1870 и 1871.

щую болѣею частью отъ асфиксіи или анилексіи. Въ связи съ названнымъ родомъ смерти при вскрытіи замѣчается сильная гиперемія мозга, часто кровоизліяніе въ мозгъ и накопленіе водянистой жидкости въ желудочкахъ. Въ легкихъ также часто находятъ кровоизліянія. Слизистыя оболочки желудка и кишекъ въ большинствѣ случаевъ являются невоспаленными.

Поступленіе морфія въ кровь происходитъ, но онъ остается въ ней недолго. При опытахъ надъ отравленіемъ животныхъ, произведенныхъ съ моимъ участіемъ г. Кауцманномъ, весьма скоро можно было замѣтить выдѣленіе яда съ мочою, какъ тамъ, гдѣ онъ дѣйствовалъ со стороны кишечнаго канала, такъ и тамъ, гдѣ былъ введенъ подъ кожу. Если нахожденіе морфина въ мочѣ человѣка иногда не могло быть доказано, то этотъ отрицательный результатъ объясняется употребленнымъ способомъ отдѣленія. Лефоръ наблюдалъ у человѣка послѣ продолжительнаго употребленія морфія выдѣленіе нѣкоторой его части съ мочою, и мои опыты подтвердили сообщенныя имъ данныя ¹⁾. Такъ какъ морфинъ есть одно изъ растительныхъ основаній, отличающихся наибольшей склонностью къ разложенію, то разложеніе его по крайней мѣрѣ отчасти въ системѣ кровообращенія не невозможно. При изслѣдованіяхъ на морфинъ должно обращать вниманіе на желудокъ, кишечный каналъ, кровь и особенно въ богатыя ею органы, но отъ послѣднихъ (за исключеніемъ печени) едва ли можно ожидать чего-либо болѣеаго, кромѣ количества морфина, соответствующаго количеству находящейся въ нихъ крови. Должно изслѣдовать также и каловыя массы.

§ 230. Доказано, впрочемъ, что въ влажныхъ смѣсяхъ съ другими органическими веществами морфинъ можетъ сохраняться въ теченіи нѣсколькихъ недѣль.

§ 231. Судебно-химическое *открытіе* остальныхъ алкалоидовъ опія было изучено, по моему предложенію, Кубли ²⁾. Дополнительные опыты произведены мною вмѣстѣ съ Кауцманномъ и Шмеманномъ ³⁾.

¹⁾ См. объ этомъ въ старинной литературѣ въ Beitr. z. ger. Chem., стр. 129.

²⁾ См. Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 5, стр. 437.

³⁾ Кауцманнъ, Beitr. z. gerichtl. chem. Nachweis des Morphins und Narcotins, Диссерт., Дерптъ, 1866. Шмеманнъ, Beitr. z. gerichtl. chem. Nachweis des Kodeins, Thebains, Papaverins und Narceins, Диссерт., Дерптъ, 1870.

Эти опыты показываютъ, что *наркотинъ* отчасти тоже скоро переходить въ кровь и снова выдѣляется съ мочою. Доказано также, что онъ можетъ быть находитъ въ печени и селезенкѣ, а также въ желудкѣ и кишечномъ каналѣ (44 часа спустя послѣ введенія въ организмъ). Точно также и при отравленіи опиумъ изъ названныхъ органовъ, кромѣ морфина, можетъ быть выдѣленъ и *паркотинъ*.

Кодеинъ, послѣ введенія черезъ ротъ, былъ находитъ въ тѣхъ-же органахъ, какъ морфинъ и *наркотинъ*; послѣ подкожнаго впрыскиванія онъ находился въ крови, мозгу и печени. При несмертельномъ теченіи отравленія *кодеинъ* болѣею частью выдѣляется съ мочою.

Тебаинъ далъ такіе-же результаты; только съ мочою выдѣлялись гораздо меньшія его количества, вѣроятно, потому что этотъ весьма непостоянный алкалоидъ разлагается въ крови.

Папаверинъ, при введенія черезъ ротъ, находился въ значительномъ количествѣ во всѣхъ органахъ, за исключеніемъ селезенки; особенно же много его было въ печени, желчи и въ мочѣ. Послѣ подкожнаго употребленія онъ также находился въ большихъ количествахъ въ мочѣ и въ печени, но въ незначительномъ количествѣ былъ находитъ также въ головномъ мозгу и въ тонкой кишкѣ. Какъ сказано будетъ ниже, въ торговлѣ находится, кромѣ чистаго *папаверина*, препаратъ, получающій отъ сѣрной кислоты темное синефіолетовое окрашиваніе. И этотъ препаратъ по своему дѣйствию ничѣмъ въ особенности не отличается. Та составная часть его, которая даетъ реакцію съ сѣрной кислотой, можетъ быть изолируема выѣстѣ съ *папавериномъ* изъ желудка, печени и крови.

Нарцeinъ, по видимому, всасывается медленно и потому долго находится въ желудкѣ и кишечномъ каналѣ. Но, какъ изъ крови, такъ и изъ богатыхъ ею органовъ, мы могли снова его выдѣлать. По видимому, онъ снова выдѣляется изъ крови преимущественно съ мочою и желчью.

Кодеинъ, *тебаинъ*, *папаверинъ* и *нарцeinъ* могли быть найдены даже и послѣ двухмѣсячнаго стоянія въ смѣси съ кровью. Упомянутая уже примѣсь къ продажному *папаверину*, по видимому, не могла противостоять гніенію въ этотъ промежутокъ времени.

§ 232. Объ открытіи морфина мы имѣемъ слѣдующія наблю-

денія. Способъ Стаса въ чистой его формѣ не пригоденъ для этого алкалоида. Если алкалоидъ, освобожденный болѣе сильнымъ основаніемъ, будетъ имѣть время перейти въ кристаллическое видоизмѣненіе, то онъ становится почти нерастворимымъ въ эфирѣ. Если, далѣе, морфинъ будетъ выдѣленъ изъ своей соли ѣдкимъ кали, ѣдкимъ натромъ или амміакомъ, то полный переходъ въ эфиръ части его, растворенной въ избытокъ осаждающаго средства, становится затруднительнымъ. Наконецъ, еслибы даже аморфный морфинъ и перешелъ въ эфирный растворъ, то изъ послѣдняго большая часть его вскорѣ снова выдѣлится въ кристаллической формѣ. Мы видимъ, слѣдовательно, что здѣсь соединяются нѣсколько источниковъ ошибокъ.

Нѣсколько лучшаго результата можно ожидать въ томъ случаѣ, если измѣнить способъ Стаса такъ, чтобы вмѣсто обыкновеннаго эфира вездѣ употреблялся уксусный эфиръ, но и при этомъ, — по крайней мѣрѣ, если жидкость сдѣлана щелочною, мы едва ли получимъ половину имѣющагося алкалоида, во 1-хъ потому, что уксусный эфиръ довольно легко растворяется въ водѣ, а во 2-хъ, и въ особенности потому, что амміакъ задерживаетъ часть морфина въ водѣ. Результатъ получается нѣсколько лучший, если для освобожденія морфина вмѣсто амміака употреблять магnezію.

Въ петролевый эфиръ морфинъ не переходитъ ни изъ кислаго, ни изъ щелочнаго раствора; въ бензинъ же переходитъ изъ щелочнаго только въ видѣ слѣдовъ. Точно также и въ хлороформъ онъ переходитъ изъ щелочнаго раствора только весьма медленно, изъ кислаго же раствора совсѣмъ не переходитъ.

Весьма хорошій результатъ получается въ томъ случаѣ, когда указанный мною способъ для опредѣленія стрихнина и т. д. измѣняется лишь въ томъ отношеніи, что *вмѣсто бензина вездѣ употребляется амиловый алкоголь*. Но, кромѣ того, и здѣсь должно заботиться о томъ, чтобы переходъ алкалоида въ амиловый алкоголь и отдѣленіе полученнаго такимъ образомъ раствора отъ водной жидкости происходили *при возвышенной температурѣ и чтобы алкалоидъ былъ переводимъ въ амиловый алкоголь тотчасъ-же по выдѣленіи его изъ раствора соли, такъ какъ лишь только морфинъ сдѣлается кристаллическимъ, то растворимость его въ амиловомъ спиртѣ отчасти уменьшится*. Лучше всего поступать такъ: нагрѣть очищенный кислый водный

растворъ до 50—70°, смѣшать его съ амиловымъ алкоголемъ и тогда прибавить необходимое до пересыщенія количество ѣдкаго амміака. Взбалтываніе повторяютъ нѣсколько разъ съ новыми порціями амиловаго алкоголя. При выпариваніи смѣшанныхъ растворовъ въ амиловомъ алкоголѣ морфинъ остается бѣльшею частію въ аморфномъ состояніи. При этомъ нельзя опасаться потери отъ улетучиванія.

Если желаемъ открыть морфинъ въ мочѣ или въ желчи, то должно пзвлечь нѣсколько разъ кислую водную вытяжку амиловымъ алкоголемъ, чтобы удалить мочевины и желчныя кислоты. Если этого не сдѣлано, то онѣ переходятъ въ амиловый алкоголь даже изъ амміачнаго раствора и примѣшиваются къ морфину. Это важно въ особенности потому, что желчныя кислоты относятся къ реактиву Фрёде довольно сходно съ морфиномъ. Морфинъ даетъ съ сахаромъ и съ сѣрной кислотой такую-же реакцію, какъ и желчныя кислоты, даже когда сахара весьма много. Кодеинъ дѣйствуетъ такимъ-же образомъ, особенно когда сѣрная кислота взята въ нѣсколько разведенномъ видѣ ¹⁾.

§ 233. Если имѣемъ дѣло съ отравленіемъ посредствомъ опія, то замѣчаемъ, что вмѣстѣ съ морфиномъ въ амиловый алкоголь переходятъ *наркотинъ*, *кодеинъ*, *тебаинъ* и *папаверинъ*, отчасти даже и *нарцеинъ*.

Опыты показали, что въ такомъ случаѣ бензиномъ извлекаются изъ щелочнаго воднаго раствора прежде всего три первые алкалоида. Папаверинъ и нарцеинъ переходятъ изъ щелочнаго (и кислаго) раствора въ хлороформъ. Если затѣмъ по удаленіи хлороформа теплую жидкость подкислить, чтобы снова растворить выдѣлившійся кристаллическій морфинъ, налить слой амиловаго алкоголя, пересытить амміакомъ и быстро взболтать, то морфинъ можетъ быть полученъ съ небольшою примѣсью нарцеина. Сухой остатокъ обрабатывается теплой водой, которая легче растворяетъ нарцеинъ.

Полный переходъ *нарцеина* въ амиловый алкоголь или хлороформъ можетъ быть достигнутъ съ трудомъ; однако, въ хлороформной вытяжкѣ находится такъ много нарцеина, что реакціи съ нимъ вполне удаются. О способѣ Саломбона я говорилъ уже въ § 178.

¹⁾ См. Шнейдеръ въ Ann. f. Physik, т. 147, стр. 128.

§ 234. Если мы увѣрены, что имѣемъ дѣло только съ алкалоидами опиѣ, и желаемъ открыть, кромѣ морфина, и другіе алкалоиды, то прежде всего изъ смѣси, оставшейся послѣ выпариванія бензиннаго раствора, могутъ быть отдѣлены три алкалоида: *наркотинъ*, *кодеинъ*, *тебаинъ* и *папаверинъ*. Кодеинъ могъ бы быть растворенъ холоднымъ амиловымъ алкоголемъ, а изъ остатка тебаинъ и папаверинъ могутъ быть извлечены водой, подкисленной уксусной кислотой (на 10 куб. сант. воды не болѣе 15—20 капель уксусной кислоты). Наркотинъ остается нераствореннымъ. Впрочемъ, хлороформъ, какъ уже сказано, извлекаетъ даже изъ кислаго раствора (съ сѣрной кислотой) *наркотинъ*, *тебаинъ*, *папаверинъ* и *нарцеинъ*. Поэтому сначала можно бы извлечь именно эти алкалоиды, затѣмъ изъ раствора, сдѣланнаго щелочнымъ, удалить посредствомъ бензина кодеинъ и, наконецъ, посредствомъ амиловаго алкоголя извлечь морфинъ и остатокъ нарцеина. *Наркотинъ* извлекается уже изъ кислаго раствора амиловымъ алкоголемъ.

Часто при небольшихъ количествахъ кодеина, тебаина и папаверина, которые должны бы находиться при отравленіи опиумомъ, не удается изолировать нѣкоторыхъ изъ этихъ алкалоидовъ.

§ 235. Морфинъ образуетъ длинныя, лишенные всякаго запаха, призматическіе кристаллы ромбической системы ¹⁾, которые постоянны на воздухѣ, при нагреваніи, приблизительно, до 108° становятся мутными и непрозрачными, а при 120° теряютъ 5,95% кристаллизационной воды. Они превращаются при этомъ въ безцвѣтную маслянистую массу, которая по охлажденіи кристаллизуется. О возгоняемости морфина было говорено уже ранѣе. Онъ растворимъ въ 1000 чч. холодной воды (по Аблю въ 960 чч. воды при 18°/4° Ц.); кипящей воды для растворенія его требуется отъ 400 до 500 чч. Водный растворъ дѣйствуетъ на куркумовую и красную лакмусовую бумагу, какъ щелочь, онъ обладаетъ способностью вращать плоскость поляризаціи влево ($\alpha_D^{20} = -89,8^\circ$ (точно также и алкогольный растворъ); въ щелочномъ растворѣ вращеніе меньше. Въ винномъ спиртѣ морфинъ легче растворимъ, чѣмъ въ водѣ. Одна часть алкалоида требуетъ, по Мерку, 90 чч. холоднаго алкоголя, крѣпостью въ 96° по Тр. (вода не даетъ осадка въ этомъ растворѣ), по Бухгольцу и Брандесу требуется 24 чч. кипящаго алкоголя, крѣпостью въ 92° по Тр.; абсолютнаго алкоголя требуется, по Петтенкоферу, на холоду 40 чч. (по Дюфлю 20 чч.), а при температурѣ кипѣнія 30 чч. (по Дюфлю 13,3 чч.). Въ эфирѣ онъ трудно растворимъ и притомъ въ кристаллы-

¹⁾ Иногда раствореніемъ выдѣленнаго изъ органовъ морфина и осажденіемъ амміакомъ удается возстановить эти кристаллы. См. Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 126.

ческомъ видѣ почти вдвое труднѣе, чѣмъ въ свѣжеосажденномъ и аморфномъ состояніи. Эфиръ, содержащій воду, почти совсѣмъ не растворяетъ морфина; содержащій алкоголь растворяетъ его легче, чѣмъ чистый эфиръ. Уксусный эфиръ растворяетъ его гораздо лучше, чѣмъ обыкновенный (0,213%). Хлороформа требуется, по Шлипперту, 60 чч. (по Петтенкоферу 175). Въ бензолѣ морфинъ почти нерастворимъ. Горячее свиное масло растворяетъ его легко въ томъ только случаѣ, если онъ находится въ аморфномъ видоизмѣненіи. Холодный амилловый алкоголь растворяетъ 0,260%; при выпариваніи этого раствора, равно какъ и раствора въ хлороформѣ, морфинъ остается аморфнымъ. Разведенныя кислоты легко растворяютъ морфинъ. Растворы даютъ болѣею частью хорошо кристаллизованныя соли; онъ разлагается амміакомъ, гидратами щелочей, гидратами барита и извести и магнезіей; морфинъ выделяется въ началѣ аморфнымъ и затѣмъ кристаллизуется. Однако, всѣ названныя осаждающія средства, за исключеніемъ магнезіи, если употребляются въ избыткѣ, снова растворяютъ часть или весь выделившійся алкалоидъ. Растворъ морфина въ ѣдкомъ амміакѣ осаждаетъ кристаллическій морфинъ по мѣрѣ того, какъ испаряется избытокъ амміака (или при нагреваніи). Осажденіе часто бываетъ неполнымъ, такъ какъ нѣкоторые постороннія вещества могутъ удерживать морфинъ въ растворѣ. Точно также растворы въ гидратахъ кали и натра, а также въ баритовой и известковой водѣ выделяютъ часть или весь алкалоидъ, если пропускать углекислоту или прибавлять нѣкоторое количество хлористаго аммонія. Свѣжепрокаленный костный уголь извлекаетъ морфинъ изъ кислыхъ и свѣтлыхъ растворовъ.

Изъ числа реакцій на морфинъ, указанныхъ при описаніи реактивовъ всей группы, должно въ особенности обратить вниманіе на реакцію Гуземанна съ кислотами *сѣрной* и *азотной* (полуторно-хлористое желѣзо) (§ 159. 16. g.), а также на реакцію съ одной азотной кислотой ¹⁾; въ особенности же важна реакція, описанная Фрѣде. Первая реакція удается еще при 0,00001 грм. морфина, послѣдняя даже при 0,000005 грм. Кофеинъ, стрихнинъ и другія примѣси не нарушаютъ обѣихъ реакцій ²⁾. Заслу-

¹⁾ Оранжевый растворъ въ азотной кислотѣ становится отъ прибавленія сѣрнистаго аммонія безцвѣтнымъ, отъ полухлористаго олова — красновато-бурымъ.

²⁾ Фавръ и Гассельденъ обратили въ недавнее время вниманіе на то, что нѣкоторые составныя части *голандскаго* и *испанскаго перца* относятся къ азотной кислотѣ и къ смѣси ея съ сѣрной также, какъ морфинъ, и что поэтому пригодность этихъ реакцій становится сомнительной. Я имѣлъ случай (см. Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 23) подвергнуть гвоздику изслѣдованію на алкалоиды и при этомъ замѣтилъ, что изъ *кислой* вытяжки петролевымъ эфиромъ извлекается летучее масло, тогда какъ бензиномъ и въ особенности амилловымъ алкоголемъ извлекается каріофиллинъ, который, дѣйствительно, относится къ упомянутымъ реактивамъ также, какъ морфинъ. Поэтому смѣшеніе съ *этими* алкалоидомъ извлекается уже тѣмъ, что каріофиллинъ можетъ быть извлеченъ изъ *кислаго* раствора. Тоже самое относится и къ испанскому перцу.

живаютъ вниманія также отношеніе къ хлористому золоту и къ іодному раствору.

Изъ остальныхъ реакцій ¹⁾ должно назвать слѣдующія:

1) Полуторно-хлористое желѣзо производитъ въ нейтральномъ растворѣ соляно-кислаго или сѣрно-кислаго морфина великолѣпное синее окрашиваніе (цвѣта берлинской лазури). Для наступленія реакціи необходимо, чтобы ни въ растворѣ алкалоида, ни въ реактивѣ не находилось большаго избытка свободной кислоты, а также, чтобы полуторно-хлористое желѣзо было употреблено въ возможно маломъ количествѣ ²⁾. Проба эта удается удовлетворительно только тогда, когда морфинъ очень чистъ. Разведеніе не должно превышать 1:1000 — 5000. Присутствіе стрихнина уменьшаетъ чувствительность реакціи.

2) Хлорная вода окрашиваетъ морфинъ въ желтоватый цвѣтъ, переходящій отъ прибавленія амміака въ красный и затѣмъ въ бурый (при разведеніи не болѣе 1 : 1000). Въ смѣсяхъ хинина и морфина прежде всего наблюдается желтое окрашиваніе, свойственное послѣднему. По прибавленіи амміака, если при этомъ преобладаетъ морфинъ, жидкость становится бурой; если же разведеніе менѣе 1 : 1000, то она дѣлается зеленой (Флюкигеръ)

3) Іодноватая и іодная кислоты разлагаются морфиномъ съ выдѣленіемъ іода. Послѣдній окрашиваетъ жидкость въ желтый цвѣтъ (даже при разведеніи 2000 чч. воды) и переходитъ при взбалтываніи съ хлороформомъ или съ сѣрнистымъ углеродомъ

И здѣсь изъ кислаго воднаго раствора въ бензинъ, хлороформъ и амловый алкоголь переходитъ вещество, которое также, какъ морфинъ, даетъ реакцію Гуземанна. Въ сѣрной кислотѣ и реактивѣ Фрѣде вещество это растворяется съ бурнымъ окрашиваніемъ, переходящимъ позднѣе въ вишневокрасное. Слѣдовательно, и здѣсь есть средство для различія. Амміачныя вытяжки испанскаго перца отдають, кромѣ того, въ петролевый эфиръ алкалоидъ, сходный съ ковіиномъ (§ 260). Всѣ эти обстоятельства должно имѣть въ виду при изслѣдованіи гвоздики или испанскаго перца.

¹⁾ Предполагавшаяся реакція съ сѣрной и азотной кислотами и мѣдью, о которой я говорилъ прежде (Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 2, стр. 459), оказалась въ послѣдствіи свойственной не морфину.

²⁾ Необходимый для этого опыта растворъ полуторнохлористаго желѣза приготавливаютъ изъ соли, полученной возгонкой. Если имѣемъ на часовомъ стеклышкѣ остатокъ морфина, то послѣдній смачивается нѣсколькими каплями разведенной соляной кислоты, растворъ снова выпаривается при 40—50°, и остатокъ этотъ растворяется въ водѣ, или же алкалоидъ прямо растворяютъ помощью возможно малаго количества очень разведенной сѣрной кислоты.

въ эти жидкости, при чемъ растворъ получаетъ красный цвѣтъ, даже при разведеніи 1:10000, и окрашиваетъ крахмальный клейстеръ въ синій цвѣтъ ¹⁾. Желтое окрашиваніе раствора морфина, обработаннаго іодноватой кислотой, становится отъ прибавленія амміака болѣе яркимъ (утверждаютъ, будто бы морфинъ въ растворѣ 1:10000 можетъ быть еще открытъ при посредствѣ этой реакціи). Стрихнинъ не препятствуетъ и этой реакціи.

4) Азотно-кислая окись серебра восстанавливается уже на холоду растворомъ морфина при разведеніи не болѣе, какъ 1:1000. Красная кровяная соль также постепенно восстанавливается.

5) Роданистый калий выдѣляетъ изъ растворовъ соляно-кислаго и сѣрно-кислаго морфія бѣлый осадокъ, кристаллизованный въ октаэдрахъ, но реакція эта не появляется уже и при разведеніи 1:100.

О чувствительности на морфинъ прочихъ реактивовъ на алкалоиды я могу сообщить слѣдующія данныя:

0,2 куб. сант. раствора сѣрно-кислаго морфина, крѣпостью 1:5000, даютъ:

съ молибдено-фосфорной кислотой постепенно появляющуюся слабую муть,

съ двойной солью іодистаго калия и іодистаго висмута замѣтный осадокъ,

съ хлористымъ золотомъ—слабую муть,

съ іодомъ въ растворѣ іодистаго калия—явственный осадокъ,

съ бромомъ въ растворѣ бромистаго калия—также явственный осадокъ.

0,2 куб. сант. раствора, крѣпостью 1:1000, даютъ:

съ вольфрамово-фосфорной кислотой явственную муть,

съ двойной солью іодистаго калия и іодистой ртути обильный осадокъ, остающійся аморфнымъ,

съ двойной солью іодистаго калия и іодистаго кадмія, въ теченіи двухъ часовъ,—кристаллическій осадокъ,

съ дубильной кислотой—слабую муть,

съ азотно-кислымъ серебромъ черезъ 15 минутъ—незначительное восстановленіе.

¹⁾ Въмѣсто іодноватой кислоты берутъ обыкновенно іодноватокислый натръ и сѣрную кислоту.

Въ 0,2 куб. сант. раствора, крѣпостью 1:100, даютъ:
хлористая платина — незначительный осадокъ,
сулема — кристаллическій осадокъ,
двухромовислосое кали — едва замѣтную муть,
пикриновая кислота — обильный осадокъ.

При послѣдней концентраціи роданистый калий и желтая кровяная соль не даютъ еще никакихъ осадковъ.

Кауцманъ нѣсколько разъ могъ выдѣлить изъ каловыхъ массъ кошекъ, отравленныхъ морфиномъ, алкалоидъ, который дѣйствуетъ на реактивъ Фрѣде также, какъ морфинъ, но и съ одной сѣрной кислоты окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ. Точно также изъ свѣжей, собранной до цвѣтенія, травы чистотѣла, уже при взбалтываніи кислой водной вытяжки съ хлороформомъ или же щелочной вытяжки съ петroleвымъ эфиромъ, бензиномъ или амилловымъ алкоголемъ или хлороформомъ, можетъ быть выдѣленъ алкалоидъ, который растворяется, какъ въ одной сѣрной кислотѣ, такъ и въ реактивѣ Фрѣде, съ великолѣпнымъ фіолетовосинимъ окрашиваніемъ. Алкалоидъ этотъ осаждается, даже и при значительномъ разведеніи, двойной солью іодистаго калия и іодистаго висмута, хлористымъ золотомъ, хлористой платиной, растворомъ іода и молибденофосфорной кислотой; онъ существенно отличается отъ хелидонина и сангвинарина. Хелидонинъ получается съ сахаромъ и сѣрной кислотой фіолетовое окрашиваніе. Не представляется ли онъ тождественнымъ съ «горькимъ растительнымъ основаніемъ,» найденнымъ Вальцемъ въ *eschholtzia*? — Наконецъ, относительно возможности смѣшенія съ нѣкоторыми глюкозидами (салицинъ, популинъ, сирингинъ) было говорено уже выше.

6) При нагреваніи морфина со смѣсью изъ двухъ чч. сѣрной кислоты и 1 ч. воды до 150°, образуется сульфоморфинъ, который, по охлажденіи, можетъ быть выдѣленъ амміакомъ и обнаруживается взбалтываніемъ съ хлороформомъ, получающимъ красный цвѣтъ. Надлеръ считаетъ предѣломъ чувствительности для этой реакціи 0,25 милгрм. Конинъ дѣйствуетъ такимъ-же образомъ.

7) Осадокъ морфина отъ молибденофосфорной кислоты тотчасъ-же окрашивается, по Струве ¹⁾, въ синій цвѣтъ отъ кон.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., 1873, т. 12, стр. 174.

центрированной сѣрпой кислоты; при нагрѣваніи окрашиваніе это переходитъ въ темнобурое. Съ іодноватой кислотой и хлороформомъ осадокъ этотъ даетъ реакцію на іодъ. Калійный щелокъ сразу окрашиваетъ его въ синій цвѣтъ, переходящій затѣмъ въ бурый и, наконецъ, въ болѣе постоянный оранжевый. Изъ жидкости, выпариваемой на воздухѣ, постепенно выдѣляются оранжевыя капли. Этой реакціей можно пользоваться для изслѣдованія хинина на примѣсъ къ нему морфія. Осадокъ чистаго хинина растворяется въ каліиномъ щелокѣ съ свѣтло-желтымъ, а не съ синимъ окрашиваніемъ, и затѣмъ выдѣляется бѣлый хининъ. Нѣкто Фр. Бр. и Гагеръ пользовались для опредѣленія примѣси морфія къ хинину неодинаковымъ отношеніемъ обоихъ алкалоидовъ къ желѣзо-ціанистому калію. Морфинъ возстановляетъ эту соль и потому даетъ въ прозрачныхъ растворахъ красной кровяной соли и полуторно-хлористаго желѣза ¹⁾ синій осадокъ берлинской лазури.

8) Другая реакція описана Зибольдомъ ²⁾. Морфинъ, будучи нагрѣтъ съ нѣсколькими каплями чистой сѣрной кислоты и смѣшанъ съ хлорнокислымъ кали, даетъ темно-бурое окрашиваніе, наблюдаемое даже при 0,0001 грм. морфина. Съ другими алкалоидами реакція эта не наблюдается.

§ 236. *Отдѣленіе* морфина отъ вышеописанныхъ алкалоидовъ не представляетъ большихъ затрудненій, если слѣдовать указанному выше (§ 161) порядку отдѣленія. Посредствомъ взбалтыванія кислаго воднаго раствора съ петролевымъ эфиромъ долженъ быть выдѣленъ *пиперинъ*, съ бензиномъ—*коффеинъ*, съ амилловымъ алкоголемъ—*теоброминъ*. Обработывая водную жидкость, пересыщенную амміакомъ, петролевымъ эфиромъ и бензиномъ, удаляемъ *стрихнинъ*, *бруцинъ*, *хининъ*, *эметинъ*, *вератринъ*; при обработкѣ бензиномъ удаляются *хинидинъ*, *цинхонинъ*, *атропинъ*, *посціаминъ*, *аконитинъ*, *физостигминъ*. *Кураринъ* и, по крайней мѣрѣ, часть *берберина* остаются въ водной жидкости, по извлеченіи морфина изъ щелочнаго раствора посредствомъ амиловаго алкоголя. Если бы мы прямо получили мор-

¹⁾ 5 куб. сант. насыщеннаго раствора желѣзоціанистаго калія съ 20—25 куб. сант. воды, 10—15 каплями раствора полуторнохлористаго желѣза и 5 каплями соляной кислоты.

²⁾ Pharmaceutical Journ. and Trans., 1873, окт. 18, стр. 309.

финъ по способу Эрдмана-Узляра вмѣстѣ съ *стрихниномъ* и *атропиномъ*, то оба послѣдніе алкалоида могли бы быть удалены изъ сухаго остатка посредствомъ бензина или хлороформа.

§ 237. Наркотинъ образуетъ безцвѣтные кристаллы, болѣею частью ромбическія призмы¹⁾. Онъ тонетъ въ водѣ и плавится при 170°, при чемъ отдаетъ 2—3% воды. Расплавленный наркотинъ затвердѣваетъ при 130° снова въ кристаллическую массу (при медленномъ охлажденіи). Будучи нагрѣтъ на воздухѣ выше точки плавленія, онъ получаетъ пурпуровый цвѣтъ, послѣдѣ становится бурнымъ, а наконецъ, чернымъ. Свободный отъ кислоты алкалоидъ растворяется приблизительно въ 25000 чч. холодной воды (20° Ц.) и въ 7000 чч. кипящей воды; осажденный амміакомъ наркотинъ растворяется въ 1500 чч. воды при 20° и въ 600 чч. кипящей. Растворъ имѣетъ нейтральную реакцію. Наркотинъ растворяется въ 120 чч. спирта крѣпостью 96% и въ 20—24 чч. кипящаго спирта, далѣе въ 126 чч. холоднаго и въ 48 чч. кипящаго эвѣра, уд. вѣса 0,735. При охлажденіи послѣдняго раствора часть наркотина выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ. Одна часть наркотина растворяется въ 2,69 чч. хлороформа и въ 60 чч. уксуснаго эвѣра. 100 чч. аммиачаго алкоголя растворяютъ 0,325 чч. наркотина, 100 чч. бензина, 4,614 чч. Въ петролевомъ эвѣрѣ онъ растворяется во всякомъ случаѣ столь трудно, что изъ щелочной жидкости этотъ эвѣръ почти ничего не извлекаетъ. Нейтральные растворы наркотина вращаютъ плоскость поляризаціи влево ($\alpha_D = 130,6^\circ(131,4^\circ)$); кислые растворы вращаютъ плоскость поляризаціи вправо. Разведенныя кислоты, за исключеніемъ уксусной кислоты вышеозначенной концентраціи, растворяютъ наркотинъ довольно легко; происходящія при этомъ соли отличаются малымъ постоянствомъ. Амміакъ, гидраты и углекислыя соли щелочей осаждаютъ наркотинъ изъ растворовъ; осадокъ весьма трудно растворимъ въ избыткѣ осаждающаго средства. Особенной склонности къ образованію углекислой соли онъ не обнаруживаетъ и даже на холоду осаждается отъ кислыхъ углекислыхъ щелочей. При слабываніи кислаго раствора съ хлороформомъ, часть наркотина (слабы) переходитъ въ названную жидкость.

Къ наиболее характеристическимъ реакціямъ, даваемымъ наркотиномъ, принадлежитъ въ особенности предложенное Гүземанномъ нагрѣваніе съ сѣрной кислотой. Реакція эта явственно обнаруживается при употребленіи 0,2 куб. сант. концентрированной сѣрной кислоты и 0,5 млгрм. наркотина, но замѣтна даже и при 0,2 и 0,1 млмгрм. Еще лучше реакція удается въ томъ случаѣ, когда наркотинъ растворяется въ разведенной сѣрной кислотѣ (1:5), и растворъ этотъ медленно выпаривается. Въ этомъ случаѣ даже 0,1 млмгрм. алкалоида даетъ красный остатокъ, который, будучи охлажденъ и смѣшанъ съ ничтожно малымъ количествомъ азотной кислоты, даетъ явственное фіолето-

¹⁾ Эти кристаллы легко могутъ быть выдѣлены изъ раствора наркотина, найденнаго въ органахъ, при осажденіи амміакомъ.

ное окрашивание. При болѣ сильномъ нагрѣваніи (около 200°) жидкость окрашивается даже безъ азотной кислоты въ темный фіолетово-красный цвѣтъ. То обстоятельство, что такое окрашивание не можетъ быть получено при нагрѣваніи до 90—100°, допускаетъ отличіе наркотина отъ курарина. Если оставить смѣсь наркотина съ концентрированной сѣрной кислотой на холоду и затѣмъ чрезъ 1—2 часа прибавить немного азотной кислоты, то при 0,5 млмгрм. получается весьма явственное красное окрашивание, которое замѣтно даже при 0,1 млмгрм. Сѣрная кислота и бромъ, употребленные такимъ же образомъ, даютъ при 0,1—0,5 млмгрм. только бурныя полосы. Если оставить растворъ наркотина съ возможно чистой сѣрной кислотой стоять на холоду въ теченіи 24 часовъ, то даже 0,1 млмгрм. дасть еще красноватый растворъ, дѣлающійся отъ азотной кислоты только немного темнѣе. Свойственно ли красное окрашивание собственно наркотину или оно должно быть приписано примѣси лауданина, это остается невыясненнымъ.

Реактивъ Фрѣде даетъ, какъ извѣстно, зеленый растворъ. Если же, приготовляя реактивъ, взять большее количество молибденнокислаго натра, около 1 сантим. на 1 куб. сант. сѣрной кислоты, то это зеленое окрашивание переходитъ вскорѣ въ великолѣпное вишнево-красное, замѣтное даже при 0,1 млмгрм. Реакція хлорной воды на наркотинъ (зеленоватое окрашивание, переходящее отъ прибавленія амміака въ желтое) замѣтна еще и при 0,5 млгрм.

Остальныя реакціи:

1) Двойная соль хлористаго натрія и хлористаго иридія выдѣляетъ изъ раствора солянокислаго наркотина охренно-желтый осадокъ.

2) Поданистый калий выдѣляетъ изъ раствора названной соли (1 : 200) совершенно аморфный осадокъ (отличіе отъ морфина).

3) Галлусовая кислота не даетъ осадка; полуторпохлористое желѣзо не даетъ синяго окрашивания; іодноватая и іодная кислоты не возстановляются наротиномъ.

Относительно чувствительности остальныхъ реактивовъ на алкалоиды я замѣчу здѣсь слѣдующее:

Въ 0,2 куб. сант. раствора сѣрнокислаго наркотина, крѣпостью 1 : 8000, даютъ:

вольфрамово-фосфорная кислота и двойная соль іодистаго калия и іодистаго кадмія едва замѣтный осадокъ,

двойная соль іодистаго кадмія и іодистой ртути и бромъ въ растворѣ бромистаго калия—явственный осадокъ,

іодистый калий—обильный осадокъ,

Въ томъ-же количествѣ раствора, крѣпостью 1 : 4000, производятъ:

молибдено-фосфорная кислота и двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута—явственные осадки,

хлористое золото, дубильная и пикриновая кислоты — незначительную муть.

При 1 : 400 хлористая платина даетъ обильный осадокъ, двухромокислород калия—слабый осадокъ.

При 1 : 200 сулема даетъ незначительную муть, а желтая кровяная соль не производитъ никакого измѣненія.

Наркотинъ, какъ уже замѣчено выше, гораздо менѣе ядовитъ, чѣмъ морфинъ. Здѣсь я еще разъ упомяну о нахожденіи его въ *aconitum napellus*.

§ 238. *Наркотинъ* лучше всего отдѣляется по тому-же способу, какъ и *стрихнинъ*. Изъ 200 куб. сант. крови можетъ быть выдѣлено даже 0,2 ммг. наркотина. Будучи изолированъ вмѣстѣ съ *стрихниномъ*, *бруциномъ*, *вератриномъ* и *эметиномъ*, онъ отдѣляется отъ нихъ помощію различнаго отношенія къ петролевому эфиру, а также на основаніи различнаго отношенія водныхъ растворовъ къ кислымъ углекислымъ щелочамъ, что даетъ возможность также отдѣлить его отъ *атропина*, *іосциамина* и *физостигмина*.

Если *наркотинъ* полученъ вмѣстѣ съ *морфиномъ* по способу Эрмана-Узляра, то онъ можетъ быть переведенъ въ растворъ посредствомъ эфира или хлороформа.

§ 239. Кодеинъ кристаллизуется изъ эфирныхъ растворовъ въ безвѣдныхъ кристаллахъ, не содержащихъ воды. Изъ растворовъ его солей онъ выдѣляется болѣе сильными основаниями въ видѣ кристалловъ, содержащихъ воду. Последние при 100° содержатъ 5,6% кристаллизационной воды. Онъ плавится при температурѣ нѣсколько выше 100° и затвердѣваетъ при охлажденіи въ кристаллическомъ видѣ. 1000 чч. воды растворяютъ при 15° Ц. 12,6 чч. кодеина, при 100° 58,8 чч. Водный растворъ обладаетъ сильно щелочной реакціей; онъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво ($[\alpha]_D = 118,2^\circ$). Кислоты не производятъ въ немъ замѣтныхъ измѣненій. Спиртъ и эфиръ легко растворяютъ кодеинъ; 100 чч. амилового алкоголя растворяютъ 15,68 чч. кодеина.

100 чч. бензина — 9,6 чч. Петролевый эфиръ имѣетъ столь незначительную растворяющую способность, что даже изъ щелочнаго воднаго раствора извлекаетъ только слѣды. Хлороформъ извлекаетъ алкалоидъ изъ щелочнаго воднаго раствора весьма легко, изъ кислаго раствора не извлекаетъ его. При выпариваніи его растворовъ въ бензинъ, амилловомъ алкоголѣ и хлороформѣ, кодеинъ получается въ видѣ красивыхъ кристалловъ. Разведенныя кислоты также растворяютъ его и болыною частью даютъ хорошо кристаллизующіеся соли; изъ растворовъ послѣднихъ амміакъ, особенно влитый въ избытокъ, не даетъ осадка; ѣдкое кали не имѣетъ выдѣлять его; кислая уголекислая щелочи не даютъ осадковъ на холоду.

И для кодеина должно въ особенности имѣть въ виду описанныя уже выше отношенія къ сѣрной кислотѣ, Эрммановскому реактиву (синее окрашиваніе, появляющееся по прошествіи нѣкотораго времени—при употребленіи 0,5 ммгм. въ теченіи 72 часовъ) и азотной кислотѣ. Важно также отношеніе къ реактиву Фрѣде, въ которомъ кодеинъ растворяется сначала съ грязновато-зеленымъ окрашиваніемъ, которое чрезъ нѣкоторое время переходитъ въ красивое индиги-синее. Окрашиваніе это чище и наступаетъ быстрѣе, чѣмъ при употребленіи одной сѣрной кислоты; оно слегка замѣтно еще при 0,05 ммгм. (объ отношеніяхъ къ двойной соли іодистаго кали и іодистаго цинка см. въ § 159. 6). Синее окрашиваніе растворовъ кодеина въ сѣрной кислотѣ слегка появляется еще въ теченіи 24 часовъ при 0,1 ммгм. на 0,5 куб. сант. При нагреваніи, производимомъ также, какъ при аконитинѣ при тѣхъ-же количественныхъ отношеніяхъ, появляется блѣдно-красноватое окрашиваніе, переходящее постепенно въ грязновато-сѣрое. Синее окрашиваніе наступаетъ иногда въ очень красивой формѣ при нагреваніи раствора кодеина въ разведенной сѣрной кислотѣ (1 : 5); nevertheless, я могъ замѣтить только зеленовато-бурое окрашиваніе. Гессе утверждаетъ, что такое окрашиваніе зависитъ отъ содержанія желѣза въ кислотѣ.

При смѣшиваніи раствора кодеина въ чистой сѣрной кислотѣ съ небольшимъ количествомъ азотной кислоты появляется буроватое, постепенно переходящее въ сѣровато-бурое, окрашиваніе, блѣднѣющее въ теченіи 12 часовъ. При 0,1 ммгм. окрашиваніе это явственно. При 0,05 и 0,01 ммгм. только едва замѣтно.

Съ хлорной водой кодеинъ даетъ безцвѣтный растворъ, получающій отъ амміака красивое красно-бурое окрашиваніе.

Пропусканіе газообразнаго ціана въ спиртній растворъ кодеина производить сначала желтое, затѣмъ бурое окрашиваніе, а, наконецъ, кристаллическій осадокъ (двуціанистый кодеинъ). Такимъ образомъ является реакція, которая имѣетъ отдаленное сходство съ реакціей атропина, но которая имѣетъ для насъ, также какъ и при атропинѣ, весьма малое значеніе.

Остальныя реакціи:

1) Йодноватая кислота не восстанавливается (отличіе отъ морфина).

2) Полугорнохлористое желѣзо не даетъ окрашиванія.

3) Двойная соль хлористаго натрія и хлористаго иридія не даетъ осадка (отличіе отъ наркотина).

4) Хлористый палладій даетъ желтый осадокъ, восстанавливающийся при кипяченіи (при 1:250 онъ еще не появляется).

5) Въ алкогольномъ растворѣ желтая кровавая соль (по причинѣ трудной растворимости должна быть употребляема осторожно) даетъ безцвѣтный осадокъ, постепенно кристаллизующійся. Красная кровавая соль осаждаетъ кодеинъ, даже изъ воднаго раствора его солей, въ кристаллическомъ видѣ.

6) Роданистый калий постепенно осаждаетъ изъ холодныхъ растворовъ кристаллическій безцвѣтный осадокъ, который при подогреваніи растворяется, а на холоду снова выдѣляется.

О чувствительности главныхъ реактивовъ группы я могу сказать слѣдующее:

молибдено фосфорная кислота дѣйствуетъ при разведеніи, не превышающемъ 1:50000.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута даетъ еще явственную реакцію, равно какъ и іодъ въ растворѣ іодистаго калия.

Разведенный растворъ іода, имѣющій цвѣтъ мадеры, окрашиваетъ сухой кодеинъ (до 0,01 мгрм.) въ красно-фіолетовый цвѣтъ.

Двойная соль іодистаго калия и іодистой ртути давала съ 0,1 мгрм. (при 1:5000) явственную реакцію, съ 0,01 мгрм. (при 1:50000) очень слабую реакцію.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго кадмія давала съ 1 мгрм. (при 1:500) явственный бѣлый осадокъ, который по

прошествіи 2 часовъ становился кристаллическимъ; съ 0,5 мгрм. (при 1:1000) сначала не появлялось никакого осадка.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго цинка не дѣйствуетъ въ кислыхъ растворахъ при 1:1000.

Желѣзисто-ціанистый калий, даже при 1:1000, даетъ слабую реакцію.

Хлористое золото не давало при разведеніи 1:1000 никакой мути.

Сулема и двухромово-кислосое кали не давали при 1:500 никакой мути.

Хлористая платина при 1:250 (2 мгрм.) давала едва замѣтную мутность.

Никриновая кислота при той-же концентраціи дѣйствовала ливственно.

7) Дубильная кислота даетъ осадокъ, даже при сильномъ разведеніи.

§ 240. *Коденъ* можетъ быть особенно легко отдѣленъ вмѣстѣ съ *хинидиномъ*, *цинхониномъ*, *атропиномъ*, *посціаминомъ*, *аконитиномъ*, *физостиминомъ* и *наркотиномъ*. Отдѣленіе отъ *последняго* можетъ быть легко произведено посредствомъ осажденія избыткомъ амміака. При этомъ коденъ остается въ растворѣ, изъ котораго можетъ быть извлеченъ бензиномъ. Точно также коденъ можетъ быть изолированъ отъ хинидина и цинхонина. Смѣшеніе съ *атропиномъ* и *посціаминомъ*, а также съ *физостиминомъ* можетъ быть избѣгнуто на основаніи физиологическихъ дѣйствій этихъ алкалоидовъ; смѣшеніе съ *аконитиномъ* устраняется реакціей съ сѣрной кислотой. Указать способы отдѣленія отъ четырехъ только-что названныхъ алкалоидовъ я не считаю себя въ состояніи.

§ 241. *Тебаниъ*. Этотъ алкалоидъ имѣлъ для меня, послѣ того какъ я ознакомился съ повѣйшей работой Гессе, особенный интересъ. Какъ доказываетъ Гессе, тебаниъ отличается большой склонностью разлагаться въ соприкосновеніи съ разведенными или концентрированными кислотами. При дѣйствіи разведенной сѣрной кислоты изъ тебаниа происходятъ, по Гессе, два соединенія: тебанидинъ и сѣрно-кислая соль тебаниана. Соответственные продукты доставляетъ разведенная соляная кислота уже при обыкновенной температурѣ въ теченіи 24 часовъ. О проис-

шедшемъ разложеніи узнають уже и по наступающему постепенно желтому окрашиванію раствора. Происшедшіе продукты разложенія не раздѣляютъ реакцій тебаина съ сѣрной кислотой. Отсюда возникаютъ слѣдующіе вопросы: 1) не подвергается ли тебанинъ и въ животномъ тѣлѣ такому-же быстрому разложенію; 2) не можетъ ли тебанинъ, заключающійся во рвотѣ или въ содержимомъ желудка, при химической обработкѣ, испытывать разложеніе и вслѣдствіе этого ускользнуть отъ опредѣленія; 3) можно ли въ подобномъ случаѣ надѣяться найти и опредѣлить упомянутые продукты разложенія.

Отвѣты на эти вопросы даны мною въ Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 147. Отвѣты эти отрицательны на всѣ вопросы, но при томъ условны для перваго и втораго изъ нихъ и именно въ томъ смыслѣ, что хотя долевое разложеніе этого яда въ организмъ и вѣроятно, но всегда еще довольно значительныя количества его остаются неразложившимися, такъ что ихъ можно открыть въ названныхъ выше органахъ.

Тебанинъ кристаллизуется въ бѣлыхъ квадратныхъ листочкахъ (изъ спирта получаютъ грубые кристаллы въ видѣ двѣтной канусты). Онъ плавится при 130° (150° , по Каню) и снова затвердѣваетъ при 110° . Вода не растворяетъ его. Онъ растворимъ въ 10 чл. холоднаго спирта, а также въ эфирѣ. 100 чл. бензина растворяютъ 3,27 чл.; 100 чл. амиловаго алкоголя — 1,67 ч. тебаина. Петролевый эфиръ не извлекаетъ его ни изъ кислаго, ни изъ щелочнаго воднаго раствора; хлороформъ извлекаетъ съ трудомъ изъ обѣихъ жидкостей. При выпариваніи хлороформнаго раствора онъ остается въ аморфномъ видѣ. Растворъ тебаина въ алкоголь имѣетъ щелочную реакцію. Разведенныя кислоты легко растворяютъ тебанинъ, который осаждается изъ растворовъ аммиакомъ, гидратами щелочей, нейтральными и кислыми углекислыми щелочами, даже на холоду.

Чувствительность нѣкоторыхъ реактивовъ на тебанинъ видна изъ слѣдующаго:

Молибдено-фосфорная кислота даетъ въ растворѣ 0,1 млгрм. (1:5000) еще явственный осадокъ; при 0,5 млгрм. (1:10000) — слабый осадокъ; 0,01 млгрм. (1:50000) можетъ быть признакомъ крайнимъ предѣломъ чувствительности этого реактива.

Двойныя соли іодистаго калия съ іодистымъ висмутомъ или іодистой ртутью представляютъ сходныя отношенія.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго кадмія и дубильная кислота дѣйствуютъ еще явственно при 0,05 млгрм. (1:10000), при 0,01 млгрм. (1:50000) онѣ болѣе не дѣйствуютъ.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго цинка и пикриновая кислота даютъ осадки даже при 1 мгрм. (1 : 500).

Іодъ въ растворѣ іодистаго калия дѣйствуетъ при 0,05 мгрм. (1 : 10000) весьма рѣзко, при 0,01 мгрм. (1 : 50000) еще явственно.

Хлористая платина осаждаетъ 0,5 мгрм. (1 : 1000) и не осаждаетъ уже 0,1 мгрм. (1 : 5000).

Хлористое золото осаждаетъ 0,1 мгрм. (1 : 5000); 0,05 мгрм. (1 : 10000) есть крайній предѣлъ реакціи. Первоначально желтый осадокъ становится вскорѣ бурнымъ. Сулема, даже въ растворѣ 1 : 250 не даетъ никакого осадка, а хлористый палладій—только едва замѣтный осадокъ.

Желѣзисто-ціанистый калий осаждаетъ 2 мгрм. (1 : 500), но осадокъ растворимъ въ избыткѣ сѣрникоислаго тебаина.

Гессе сообщаетъ, что кислый вѣпнокаменнокислый тебаинъ растворимъ только въ 150 чч. воды при 20° Ц., и что это свойство можетъ служить для отличія и отдѣленія тебаина отъ другихъ алкалоидовъ опія.

Красноватобурое окрашиваніе, съ которымъ тебаинъ растворяется въ концентрированной сѣрной кислотѣ, замѣтно еще при 0,05 мгрм. и при 0,5 куб. сант. кислоты. Растворъ 0,01 мгрм. въ 0,5 куб. сант. кислоты имѣетъ лишь желтоватый оттѣнокъ; въ смѣсяхъ кодеина и тебаина въ отношеніяхъ 1 : 5 и 1 : 10, преобладаетъ реакція тебаина.

Подобно сѣрной кислотѣ, дѣйствуетъ и реактивъ Фрѣде, и здѣсь въ смѣсяхъ тебаина и кодеина, даже при 1 : 5 и 1 : 10, преобладаетъ реакція перваго.

Къ хлорной водѣ и амміаку тебаинъ относится также, какъ и кодеинъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ удастся получить тебаинъ въ кристаллахъ. Особенные опыты со спиртнымъ растворомъ показали, что при свободномъ выпариваніи этого раствора на воздухѣ, даже 0,01 мгрм., тебаинъ выдѣляется въ видѣ микроскопическихъ кристалловъ: получаютъ жирно блестящія квадратныя иглы, соединенныя пучками.

§ 242. *Напаверинъ*. Упомянутыя уже изслѣдованія Гессе показываютъ, что до сихъ поръ этотъ алкалоидъ не получался еще въ чистомъ видѣ, и что описанная мною и другими реакція продаж-

паго препарата съ сѣрной кислотой свойственна не папаверину, но примѣси его, о которой Гессе не сообщаетъ ничего болѣе. Чистый папаверинъ даетъ съ сѣрной кислотой безцвѣтный растворъ, который только при нагреваніи окрашивается слегка и только при продолжительномъ нагреваніи - въ темный фіолетовый цвѣтъ. Миѣ удалось получить порцію папаверина, которая, дѣйствительно, отвѣчала описанію Гессе, но я также могъ убѣдиться, что въ настоящее время въ торговлѣ находится еще папаверинъ, который съ концентрированной сѣрной кислотой тотчасъ-же получаетъ синее или синефіолетовое окрашиваніе. Поэтому мы произвели опыты съ обоими сортами алкалоида, изъ которыхъ нѣкоторые я приведу здѣсь рядомъ ради удобства сравненія.

Водные растворы 5 млмгрм. обоихъ алкалоидовъ въ 5 куб. сант. алкоголя и 25 куб. сант. воды обнаруживали послѣ подкисленія сѣрной кислотой слѣдующія свойства:

Чистый алкалоидъ:	Алкалоидъ, синяющій отъ сѣрной кислоты:
Петролевый эфиръ не извлекаетъ ничего.	Также ничего не извлекаетъ.
Бензинъ дѣйствуетъ также, какъ и петролевый эфиръ.	Извлекаетъ слѣды вещества, растворяющагося въ сѣрной кислотѣ и осаждающаго іодъ.
Амиловый алкоголь извлекаетъ немного алкалоида.	Относится, какъ бензинъ.
Хлороформъ извлекаетъ въ большомъ количествѣ.	Также извлекаетъ много алкалоида, снѣжающаго отъ сѣрной кислоты.
Аммиачный растворъ	
Чистаго алкалоида:	Алкалоида, синяющаго отъ сѣрной кислоты:
Петролевый эфиръ ничего не извлекаетъ.	Слѣды.
Бензинъ извлекаетъ слѣды.	Извлекаютъ въ обильномъ количествѣ снѣжающій алкалоидъ.
Амиловый алкоголь легкоизвлекаетъ алкалоидъ.	
Хлороформъ еще легче.	

Хотя здѣсь дѣло идетъ только о посторонней примѣси, но весьма важно то обстоятельство, что примѣсь эта, по видимому, весьма тѣсно соединена съ папавериномъ и только вмѣстѣ съ нимъ переходитъ въ бензинъ, амиловый алкоголь и хлороформъ.

Здѣсь же я сопоставлю и важнѣйшія реакціи обоихъ препаратовъ:

Чистый алкалоидъ:	Нечистый алкалоидъ:
Молибденофосфорная кислота даетъ даже при 0,05 млгрм. (1 : 1000) муть.	Также; незначительная мутность даже при 0,01 млгрм. (1 : 50000).

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута слабо дѣйствуетъ при 0,05 мгрм. (1 : 10000).	Слабо дѣйствуетъ при 0,01 мгрм. (1 : 30000).
Двойная соль іодистаго калия и іодистаго кадмія дѣйствуетъ еще явственнѣе при 0,5 мгрм. (1 : 1000).	Также; осадокъ вскоре становится кристаллическимъ.
Двойная соль іодистаго калия и іодистой ртути дѣйствуетъ, какъ предъидущая.	Также.
Іодъ въ растворѣ іодистаго калия даетъ еще обильный осадокъ при 0,01 мгрм. (1 : 50000).	Также.
Іодная вода даетъ при смачиваніи 0,01 мгрм. темнокрасное окрашиваніе, переходящее прѣменно въ кирпичнокрасное, затѣмъ снова дѣляющееся темнокраснымъ.	Также.
Хлористое золото явственно дѣйствуетъ при 0,1 мгрм. (1 : 5000).	Также.
Дубильная кислота осаждаетъ еще 0,1 мгрм. (1 : 5000).	Также.
Хлористая платина не осаждаетъ даже 1 мгрм. (1 : 500).	Осаждаетъ еще 0,5 мгрм. (1 : 1000).
Сулема.	Не осаждаетъ даже 1 мгрм. (1 : 500).
Двойная соль іодистаго калия и іодистаго цинка.	Даетъ еще осадокъ при 0,05 мгрм. (1 : 10000).
Жѣлѣзистосіанистый калий.	Слабо осаждаетъ 0,5 мгрм. (1 : 1000).
Пикриновая кислота.	Даетъ ахромный осадокъ при 1 мгрм. (1 : 500).
Двухромокислосое калия.	Даетъ обильный осадокъ при 0,5 мгрм. Осадокъ черезъ 24 часа становится кристаллическимъ. Хромовокислая соль при обильномъ стрѣнной кислотой тотчасъ же становится бурой (отличіе отъ стрихнина).
Стрѣнная кислота окрашивается при нагреваніи въ присутствіи 0,5 мгрм. въ явственно выраженный снѣжный цвѣтъ; при 0,01 мгрм. окрашиванія не происходитъ.	Сразу окрашивается при 0,1 мгрм. на холоду въ снѣжный цвѣтъ; при 0,05 мгрм. окрашиванія не происходитъ. Окрашиваніе черной порош. исчезаетъ по простѣтніи 24 часовъ.
Двойной гидратъ стрѣнной кислоты даетъ съ 2 мгрм. безцвѣтный растворъ, который при нагреваніи окрашивается красивымъ синеволетовымъ цвѣтомъ; тоже самое происходитъ и съ разведенной стрѣнной кислотой (1 : 5).	
Реактивъ Фрѣде даетъ тотчасъ же при 0,5 и даже 0,1 мгрм. зеленый растворъ, при нагреваніи котораго быстро появляется сначала синее, затѣмъ фиолетовое и, наконецъ, красивое вишневокрасное окрашиваніе. Тоже самое происходитъ и при продолжительномъ стояніи съ названнымъ реактивомъ. При 0,05 и 0,01 мгрм. реакція выражена слабо.	Относится также, какъ и къ чистой стрѣнной кислотѣ.
Стрѣнная кислота съ азотной окрашивается даже при 0,01 мгрм.	

Отъ прибавленія хлорной воды оба сорта напаверина даютъ муть, становятся зеленоватыми, а послѣ прибавленія амміака—

темнокраспобурими, а чрезъ болѣе продолжительное время почти чернобурими.

Въ смѣсяхъ коденна съ чистымъ и нечистымъ папавериномъ, если смѣси эти взяты въ отношеніяхъ 1 : 1, 1 : 5, 1 : 10, при дѣйствіи реактива Фрѣде преобладаетъ реакція папаверина; и самое болѣе, что синій цвѣтъ появляется нѣсколько позже. Въ смѣсяхъ коденна съ чистымъ папавериномъ въ отношеніяхъ 5 : 1 и 10 : 1 преобладаетъ коденнъ, тогда какъ въ такихъ-же смѣсяхъ съ нечистымъ препаратомъ послѣдній, не смотря на незначительность своего количества, обуславливаетъ быстрое появленіе синяго окрашиванія съ сѣрной кислотой. При смѣшеніи тебанна и чистаго папаверина въ отношеніяхъ 1 : 1—1 : 10 относительно сѣрной кислоты преобладаетъ реакція папаверина; въ смѣсяхъ 5 : 1 и 10 : 1 преобладаетъ реакція тебанна. При нечистомъ папаверинѣ въ смѣсяхъ съ тебаниномъ въ отношеніяхъ 1 : 10, 1 : 5, 1 : 1 преобладаетъ реакція съ сѣрной кислотой, свойственная тебанину, тогда какъ при 1 ч. тебанина и 5 чч. папаверина обѣ реакціи находятся какъ бы въ равновѣсіи, а при 1 : 10 преобладаетъ реакція папаверина. Относительно смѣси чистаго и нечистаго папаверина отъ 1 : 1 до 1 : 10 реактивъ Фрѣде дѣйствуетъ также, какъ и на чистый алкалоидъ, тогда какъ даже въ смѣсяхъ 10 : 1 и 5 : 1 замѣчается окрашиваніе сѣрной кислоты, свойственное нечистому папаверину.

Изъ работы Гессе видно, что чистый папаверинъ даетъ трудно растворимую кислую щавелевокислую соль, которая при 10° растворяется въ 388 чч. воды и можетъ быть употреблена для отдѣленія отъ наркотина. Онъ сообщаетъ также, что его вислая винпокаменнокислая соль легко растворима.

Если растворить 0,5 млгрм. чистаго алкалоида въ спиртѣ, то при выпариваніи раствора опъ остается частію аморфнымъ, частію кристаллизованнымъ въ ромбическихъ табличкахъ. Нечистый препаратъ узнается даже въ количествѣ 0,01 млгрм. въ видѣ волосообразныхъ иголъ.

§ 212. Папаверинъ почти нерастворимъ въ водѣ; соли его болѣею частію также трудно растворимы. Холодный спиртъ и эфиръ растворяютъ его довольно трудно; кипящій спиртъ растворяетъ такъ много, что жидкость при охлажденіи затвердѣваетъ. Бензинъ растворяетъ довольно трудно; 100 чч. ампиловаго алкоголя растворяютъ 1,3 ч. папаверина. Петроленый эфиръ растворяетъ его при нагреваніи и выдѣляетъ при охлажденіи раствора въ кри-

сталическомъ видѣ. Хлороформъ постепенно извлекаетъ папаверинъ даже изъ кислаго воднаго раствора. Изъ щелочнаго раствора онъ также переходитъ въ хлороформъ, но не быстрѣе, чѣмъ изъ кислаго. При выпариваніи хлороформнаго раствора онъ остается въ кристаллическомъ видѣ. Онъ окрашивается изъ синій цвѣтъ красный лакмусъ и имѣетъ большую склонность поглощать амміакъ. Амміакъ, бѣдое кали, нейтральный и кислый углекислый натръ осаждаютъ папаверинъ изъ растворовъ.

Если желаютъ изслѣдовать объектъ прямо на папаверинѣ, то лучше всего обрабатывать кислыя водныя вытяжки бензиномъ и затѣмъ взбалтывать амміачный растворъ съ хлороформомъ. Особенно важны реакціи съ реактивомъ Фрѣде и съ теплою сѣрной кислотой. Въ смѣсяхъ 100 куб. сант. мочи или молока съ 0,5 млгрм. папаверина можно было выдѣлить опредѣлимые еще количества алкалоида.

При нечистомъ папаверинѣ можно пользоваться отдѣлительнымъ способомъ, употребляемымъ для стрихнина.

§ 243. *Тебаинъ* могъ бы быть отдѣленъ отъ *хинидина* и *цинхонина* на основаніи своей, гораздо бѣдшей, растворимости въ бензинѣ при обыкновенной температурѣ. Для отдѣленія отъ *атропина*, *посціамина*, *аконитина*, *физостигмина* и *кодеина* можно пользоваться различнымъ отношеніемъ водныхъ растворовъ къ кислымъ углекислымъ щелочамъ. Тебаинъ слѣдовало бы осаждать на холоду. Взбалтываніе кислаго раствора можетъ служить для отдѣленія отъ *атропина*, *посціамина*, *аконитина*, *физостигмина*, *хинина* и *цинхонина*. Такое отношеніе могло бы дать пѣводъ къ смѣшенію съ *теоброминомъ*; изъ смѣси съ послѣднимъ тебаинъ можетъ быть извлеченъ посредствомъ бензина.

Если въ изслѣдуемыхъ объектахъ находятся *наркотинъ*, *кодеинъ* и *тебаинъ* вмѣстѣ, то всѣ они извлекаются бензиномъ изъ щелочнаго воднаго раствора, тогда какъ морфинъ остается и переходитъ въ амиловый алкоголь. Послѣ выпариванія бензина и вторичнаго растворенія въ подкисленной водѣ, тебаинъ вмѣстѣ съ паркотинномъ осаждается амміакомъ, тогда какъ кодеинъ при взбалтываніи съ бензиномъ можетъ быть найденъ въ фильтратѣ. Отдѣленіе отъ наркотина и тебаина въ томъ случаѣ, когда въ нашемъ распоряженіи находится значительное количество, можетъ быть произведено помощію избытка виннокаменной кислоты. При небольшихъ количествахъ способъ этотъ не мо-

жетъ привести къ дѣли. Въ такихъ смѣсяхъ тебаинъ качественно легко можетъ быть опредѣленъ на основаніи своей реакціи съ сѣрной кислотой; нетрудно также узнать наркотинъ по его реакціямъ съ разведенной сѣрной кислотой и реактивомъ Фрѣде. При нагреваніи съ разведенной сѣрной кислотой можно явственно опредѣлить примѣсь наркотина къ тебаину. Чистый тебаинъ при этой реакціи становится только временно красноватымъ, затѣмъ дѣлается послѣдовательно желтымъ, бурымъ, фіолетовымъ, зеленымъ и чернымъ. Красивое фіолетово-красное окрашиваніе наркотина не измѣняется отъ примѣси тебаина, если даже они будутъ взяты въ равныхъ частяхъ. Тоже самое и при дѣйствіи реактива Фрѣде. Я пробовалъ воспользоваться при этомъ реакціей наркотина съ хлорной водой, но не получилъ удовлетворительнаго результата.

Если сравнить реакціи чистаго папаверина съ реакціями кодеина, то можно замѣтить нѣкоторое сходство, но превращеніе цвѣтовъ съ сѣрной кислотой и реактивомъ Фрѣде наступаетъ при этомъ медленнѣе и менѣе красиво, такъ что даже при обработкѣ Фрѣде вовсе не получается краснаго окрашиванія. Существенное различіе замѣчается въ отношеніи амміачнаго раствора къ бензину. Послѣдній легко извлекаетъ кодеинъ и очень трудно — папаверинъ. Меня удивляетъ, что Гессе называетъ папаверинъ легко растворимымъ въ бензинѣ. Во всякомъ случаѣ условія далеко неодинаковы, соприкасается ли какое-либо вещество съ растворяющимъ средствомъ въ твердой формѣ или въ видѣ воднаго раствора. Въ послѣднемъ случаѣ между тремя сопровождающими веществами замѣчается сходство въ отношеніи къ растворяющимъ средствамъ.

Лантанъ Гессе и другіе алкалоиды не могутъ быть извлекаемы, напимѣръ, хлороформомъ изъ раствора, обработаннаго, ѣдкими щелочами, но извлекаются изъ амміачнаго раствора. Во всякомъ случаѣ можно попытаться послѣдовательнымъ взбалтываніемъ съ бензиномъ извлечь кодеинъ и затѣмъ посредствомъ хлороформа — папаверинъ.

Изъ амміачнаго раствора 0,01 грам. кодеина и папаверина, дѣйствительно, при извлеченіи бензиномъ получается алкалоидъ, реагирующий сходно съ кодеиномъ, а затѣмъ хлороформъ извле-

васть папаверинъ, въ чемъ можно убѣдиться пробой съ хлорной водой и амміякомъ.

§ 244. Нарценинъ образуетъ болѣею частью длинныя шелковисто-блестящія нѣлы кристалловъ, содержащихъ кристаллизационную воду. Онъ плавится при $145,2^{\circ}$ и затвердѣваетъ, по охлажденіи, въ кристаллическомъ видѣ. Одна часть его растворяется при 13° въ 1285 чч. воды; въ кипящей водѣ легко растворяется. Изъ раствора въ кипящей водѣ кристаллизуется при охлажденіи. Далѣе, растворяется при 13° въ 945 чч. 86% (по Tr.)—спирта; гораздо легче въ кипящемъ спиртѣ; не растворяется въ эфирѣ и, какъ уже сказано, не переходитъ изъ воднаго раствора въ бензинъ или петролевый эфиръ. Амловый алкоголь и хлороформъ извлекаютъ нарценинъ, даже изъ кислаго раствора. Нарценинъ вращаетъ плоскость поляризации влѣво ($\alpha_D = -66,7$).

Мы легко могли открыть нарценинъ, извлекая его, какъ изъ кислаго, такъ и изъ воднаго раствора посредствомъ хлороформа. Онъ часто находится уже въ остаткѣ отъ выпариванія кислаго раствора. При смѣшиваніи 1 и 0,5 млграм. со 100 куб. сант. крови, молока или мочи получаютъ удовлетворительные результаты.

При нагреваніи водной жидкости до тѣхъ поръ, пока выделяются амміачные пары, остатокъ выделяетъ въ воду вещество, получающее съ полуторнохлористымъ желѣзомъ красивый синій цвѣтъ.

Чувствительность реакцій нарценина видна изъ слѣдующаго

Молибдено-фосфорная кислота даетъ явственную муть въ растворѣ 0,05 млграм. (1 : 10000). Крайнимъ предѣломъ реакціи служить разведеніе 1 : 50000

Двойная соль іодистаго калия и іодистой ртути даетъ слабую реакцію, даже при 0,05 млграм. (1 : 10000). Кристаллизація осадка не замѣчается даже при 0,1 млграм.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута даетъ слабый осадокъ при 0,01 млграм. (1 : 50000).

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго кадмія осаждаетъ 0,5 млграм. (1 : 1000), но здѣсь нельзя уже замѣтить наступленія кристаллизаціи. Двойная соль іодистаго калия и іодистаго цинка хорошо дѣйствуетъ еще при 0,5 млгрм. (1 : 1000), и слабо дѣйствуетъ при 0,1 млграм. (1 : 5000). Синее окрашивание осадка наступаетъ вскорѣ весьма явственно. Я совершенно согласенъ съ мнѣніемъ Штейна ¹⁾, что здѣсь мы

¹⁾ Journ. f. pr. Chem., т. 106, стр. 310.

имѣемъ дѣло только съ вторичнымъ разложеніемъ остатка и съ дѣйствіемъ выделившагося іода. Винклеръ ¹⁾ и Пеллетье ²⁾ также давно уже показали, что незначительныя количества свободного іода окрашиваютъ нарциссъ въ синій цвѣтъ. Именно поэтому я и считаю нужнымъ, по возможности, воздерживаться отъ теоретическихъ объясненій, пока дѣло еще невыяснено. Что я тогда же, когда обратилъ вниманіе на эту реакцію, имѣлъ и высказывалъ это мнѣніе, — это могутъ подтвердить тогдашніе слушатели моихъ лекцій судебной химіи.

Синее окрашивание съ іодной водой можетъ быть явственно получено, даже при 0,01 мгрм., при смачиваніи алкалоида, высушеннаго на часовомъ стеклышкѣ, названномъ реактивомъ.

Если къ раствору нарцисса, подкисленному сѣрной кислотой, или къ чистоводному раствору прибавить концентрированнаго раствора іода, то получается, какъ извѣстно, и при этомъ алкалоидъ бурый осадокъ. 0,01 мгрм. (1 : 50000) даютъ еще замѣтный осадокъ. При 0,05 мгрм. (1 : 10000) можно еще доказать позднѣйшее выдѣленіе кристаллическаго іодистаго нарцисса.

Хлористое золото оказывало дѣйствіе еще при 0,1 мгрм. (1 : 5000).

Сулема и хлористый палладій не дѣйствовали уже при 0,5 мгрм. (1 : 1000).

Хлористая платина	}	не даютъ осадка, даже при 1 мгрм. (1 : 500).
Дубильная кислота		
Двухромокисл. кали	}	не даютъ осадка при 2 мгрм. (1 : 250).
Желѣзисто-ціанистый калий		
Роданистый калий		

Концентрированная сѣрная кислота давала съ 0,1 мгрм. сѣроватобурый растворъ, который, даже послѣ 24 часовъ, не становится кроваво-краснымъ. При 0,01 мгрм. реакція была слабая, но замѣтная. При нагреваніи съ разведенной сѣрной кислотой нарциссъ относится одинаково съ наркотиномъ. Реактивъ Фрэде даетъ зеленоватобурый растворъ, переходящій затѣмъ въ зеленый и позднѣе уступающій мѣсто кровавокрасному окраши-

¹⁾ Buchner's Rep. f. Pharm., т. 59, стр. 1.

²⁾ Annal. de Chim. et de Phys., т. 50, стр. 252 и 262.

валію, какъ и при сѣрной кислотѣ. Если нагрѣвать жидкость съ реактивомъ Фрѣде, то уже чрезъ нѣсколько минутъ замѣчается вишнево-красное окрашиваніе. При значительномъ содержаніи нарцеина замѣчаютъ отъ реактива Фрѣде, особенно если онъ содержитъ большое количество молибденово-кислаго патра (на 1 куб. сант. 1 сантиграм.), постепенное появленіе сначала зеленоватобураго, затѣмъ зеленаго, краснаго и, наконецъ, чисто синяго окрашиванія. Тоже самое происходитъ въ смѣсяхъ нарцеина и морфина, которыя въ началѣ даютъ совершенно явственную реакцію морфина. Замѣчательно, что въ смѣсяхъ нарцеина и морфина синее окрашиваніе отъ іодной воды не появляется, или (при избыткѣ нарцеина) появляется не очень явственно. Въ началѣ я предполагалъ, что это зависитъ отъ того, что такіа смѣси, извлекаемыя изъ органовъ животнаго хлороформомъ, болѣею частію бывають аморфны. Я полагалъ, что нарцеинъ долженъ быть кристаллическимъ для того, чтобы давать эту реакцію. Однако, должна быть и другая причина. Если я растворялъ такую смѣсь нарцеина и морфина въ подкисленной водѣ и осаждалъ двойной солью іодистаго калия и іодистаго цинка, то съ этими осадками (некристаллизующимися) я также получалъ синее окрашиваніе.

Хлорная вода и амміакъ даютъ съ нарцеиномъ такую-же реакцію, какъ и съ наркотиномъ.

Въ смѣсяхъ кодеина съ нарцеиномъ до 1 : 10 при употребленіи реактива Фрѣде преобладаетъ реакція нарцеина и даже въ смѣсяхъ 10 : 1 преобладаетъ реакція нарцеина съ іодной водой. Смѣси тебаина и нарцеина до 1 : 10 даютъ съ сѣрной кислотой реакцію перваго, но даже при 10 : 1 преобладаетъ реакція втораго съ іодной водой. Нарцеинъ и чистый папаверинъ въ смѣсяхъ отъ 1 : 1 до 10 : 1 относятся къ реактиву Фрѣде, какъ папаверинъ, но къ іодной водѣ даже при 1 : 10 относятся, какъ нарцеинъ. При смѣшиваніи нарцеина съ нечистымъ папавериномъ отъ 1 : 1 до 10 : 1 сѣрная кислота дѣйствуетъ также, какъ на нарцеинъ, но отношеніе къ іодной водѣ остается такимъ-же, какъ при смѣсяхъ нарцеина съ чистымъ папавериномъ.

§ 245. По отношенію къ *нарцеину* мы должны еще рассмотретьъ вопросъ, какимъ образомъ онъ можетъ быть отдѣленъ отъ *берберина* и *курарина*. Можно, конечно, попытаться произвести

также отдѣленіе на основаніи осаждаемости двухъ послѣднихъ алкалоидовъ отъ сугумы. Въ разведенныхъ растворахъ нарцеина реактивъ этотъ не даетъ никакого осадка. Качественное отличіе этихъ трехъ алкалоидовъ не представляетъ никакихъ трудностей, такъ какъ для *берберина* характеристиченъ его цвѣтъ, а для *курарина* его реакція съ сѣрною кислотой и хромокислымъ кали.

Я пытался получить реакціи отдѣльныхъ алкалоидовъ помощью послѣдовательнаго извлеченія изъ смѣсей небольшихъ количествъ паркотина (0,025 грам.), кодеина (0,025 грам.), нарцеина (0,025 грам.) и морфина (0,0187 грам.). Амміачный водный растворъ обрабатывался сначала бензиномъ (остатокъ отъ выпариванія вытяжки равнялся 0,0382 грам.), и затѣмъ по описанному уже выше способу производилось отдѣленіе паркотина и кодеина. Слѣдующая затѣмъ вытяжка съ амиловымъ алкоголемъ давала 0,0301 грам. остатка, который не синѣлъ отъ іодной воды и съ реактивомъ Фрѣде сначала давалъ красивую реакцію морфина, а позднѣе реакцію нарцеина. Затѣмъ слѣдовало двукратное извлеченіе посредствомъ хлороформа. Въ остаткѣ отъ выпариванія обѣихъ вытяжекъ съ реактивомъ Фрѣде также получалась реакція морфина, но позднѣе весьма красиво обнаруживалась реакція нарцеина. Только при выпариваніи второй хлороформной вытяжки остатокъ окрашивался въ синеватый цвѣтъ отъ іодной воды. При другомъ опытѣ, въ которомъ я съ самаго начала дважды извлекалъ хлороформомъ и затѣмъ амиловымъ алкоголемъ щелочной водный растворъ, содержавшій 0,025 грм. морфина и 0,025 грам. нарцеина, вода удерживала 0,008 грам., причемъ однако вмѣстѣ съ реакціями нарцеина замѣчались и реакціи морфина. Болѣе значительныя количества послѣдняго переходили только въ амиловый алкоголь и притомъ все-таки вмѣстѣ съ нарцеиномъ.

§ 246. Въ заключеніе я долженъ указать на то, что Гессе удавалось находить во всѣхъ частяхъ *raraver rhoeas* L. алкалоидъ, который онъ называетъ *рёадиномъ* и присутствіе котораго онъ доказалъ также въ *raraver somniferum* L., особенно въ незрѣлыхъ плодахъ его и въ опіѣ. По его изслѣдованіямъ, этотъ *рёадинъ* представляетъ составную часть вещества, названнаго Меркомъ порфирокениномъ. Онъ характеризуется своимъ отно-

шеніемъ въ минеральнымъ кислотамъ. При нагреваніи, даже съ разведенными водными растворами этихъ кислотъ, рѣдинъ разлагается и получаетъ яркое *красно-красное* окрашиваніе, которое остается замѣтнымъ даже при разведеніи 1 : 800000.

Рѣдинъ почти нерастворимъ въ эфиръ, бензинъ, хлороформъ, алкоголь, а также и въ водѣ; разведенная уксусная кислота растворяетъ и разлагаетъ его. Растворъ, пересыщенный амміакомъ и изобавленный съ эфиромъ, отдаетъ рѣдинъ послѣднему. Алкоголь, по видимому, находится здѣсь въ аморфномъ состояніи и потому легче растворимъ въ эфирѣ. Онъ отличенъ отъ вератрина (см. въ § 222). Онъ осаждается двойной солью іодистаго калия и іодистой ртути, хлористой платиной и хлористымъ золотомъ¹⁾.

§ 247. Если желаютъ доказать, что отравленіе произведено именно опиѣмъ, то стараются изолировать еще *меконую кислоту* и *меконинъ* (см. § 593). Растворъ меконина, изслѣдованный мною, послѣ подкисленія сѣрной кислотой отчасти выдѣляя это вещество въ петролевый эфиръ, но только при употребленіи значительныхъ количествъ получалось измѣненіе отъ сѣрной кислоты, свойственное меконину. Я предполагаю, что въ данномъ случаѣ была только смѣсь какого-то посторонняго вещества съ слѣдами меконина. Бензинъ извлекалъ изъ кислаго воднаго раствора значительное количество меконина, который при вынашиваніи получался въ видѣ безцвѣтныхъ кристалловъ. Послѣдніе растворяются въ холодной концентрированной сѣрной кислотѣ съ зеленоватымъ окрашиваніемъ, которое въ теченіи 24—48 часовъ переходитъ въ довольно чистое красное. При нагреваніи зеленоватаго раствора въ сѣрной кислотѣ или при осторожномъ сохраненіи краснаго раствора, послѣдній получаетъ красивый смарагово-зеленый цвѣтъ, переходящій затѣмъ въ сипій, фіолетовый и, наконецъ, снова въ красный. Хлороформъ и амиловый алкоголь также извлекаютъ меконинъ изъ кислаго раствора; однако, я совѣтую, если желательно получить чистую реакцію, употребить для извлеченія кислаго раствора бензинъ, такъ какъ послѣдній можетъ быть наилучше отдѣленъ.

Теперь я снова повторю вкратцѣ сказанное, чтобы дать общій способъ изслѣдованія для доказательства отравленія опиѣмъ:

1) Надлежащимъ образомъ приготовленная кислая водная жидкость должна быть дважды взбалтываема съ бензиномъ для

¹⁾ См. *Annal. d. Ch. und Ph.*, т. 140, стр. 143, также *Suppl. 4*, стр. 50 и позднѣйшія работы Гессе.

того, чтобы остатокъ отъ выпариванія этихъ вытяжекъ могъ быть изслѣдованъ на меконинъ.

2) Таже жидкость должна быть однажды обработана амилловымъ алкоголемъ, а остатокъ отъ выпариванія этой вытяжки, промытой небольшимъ количествомъ воды, испытывается на меконинъ.

3) Для удаленія остатковъ амилловаго алкоголя кислая водная жидкость взбалтывается съ петролевымъ эфиромъ.

4) Спавженная амилломъ водная жидкость обрабатывается 2 — 3 раза бензиномъ для изслѣдованія этихъ вытяжекъ на кодинъ, наркотинъ и иногда тебаинъ.

5) Она обрабатывается хлороформомъ для извлеченія нарценина и морфина и

6) амилловымъ алкоголемъ, извлекающимъ остатки морфина и нарценина.

Я изслѣдовалъ такимъ образомъ (см. Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 167) экстракты опиума и различныя настойки опиума и получалъ при этомъ реакціи на меконинъ, нарценинъ, кодинъ, наркотинъ, тебаинъ и морфинъ. Tinctura opii benzoica давала при этомъ при взбалтываніи кислой жидкости съ петролевымъ эфиромъ также камфору и анисовое масло. Aqua opii содержала алкалоидъ, дававшій реакціи морфина.

§ 248. Отравленія маковыми головками, особенно отваромъ послѣднихъ, встрѣчаются нерѣдко ¹⁾. Винклеръ ²⁾ доказалъ, что содержаніе морфина въ маковыхъ головкахъ всего значительнѣе незадолго до созрѣванія сѣмянъ, но что оно измѣнчиво въ различныхъ сортахъ и въ нѣкоторыхъ весьма ничтожно. Кромѣ того, Винклеръ доказалъ содержаніе въ нихъ наркотина, кодинна и нарценина, а Гессе, какъ уже сказано, нашелъ рѣдинъ. Я изслѣдовалъ различныя сорта маковыхъ головокъ, паходящихся въ здѣшнихъ аптекахъ по способу, описанному въ § 161, и всегда получалъ реакціи на тебаинъ, кодинъ и болѣею частью также на нарценинъ. При извлеченіи маковыхъ головокъ водою, т. е., при условіяхъ, при которыхъ совершается приго-

¹⁾ См. напр. у Винклера и Бухнера въ N. Rep. f. Pharm., т. 16, стр. 35 и 38.

²⁾ Buchner's Rep., 2 Reihe, т. 9, стр. 1. См. далѣе, тамже, 1 Reihe, т. 39 и 2 Reihe, т. 1, 3 и 7; далѣе, Мериля, N. Rep. f. Pharm., т. 2, стр. 162.

товление макового настоя, и получалъ тѣже результаты, съ тѣмъ только различіемъ, что содержаніе морфина въ этой вытяжкѣ было незначительно ¹⁾).

§ 249. Для количественнаго опредѣленія морфина можно также употребить способъ Майера, но при выполненіи его въ томъ, что касается концентраціи растворовъ, должно принимать предосторожности, описанныя уже при атропинѣ. Одинъ куб. сант. Майероваго раствора соответствуетъ, по Кубли, 0,01886 грама сухаго морфина (Майеръ принимаетъ 0,02 грама). Незадолго до конца реакціи каждая капля ртутнаго раствора, попавшая въ жидкость, производитъ студенистый, съеживающійся осадокъ, плотно пристающій къ стѣнкамъ сосуда. Какъ только насыщеніе окончено, то ближайшая капля, падающая въ жидкость, не производитъ уже этого явленія. Если есть поводъ сомнѣваться въ окончаніи реакціи, то небольшую порцію жидкости можно от-

¹⁾ Здѣсь я долженъ сказать нѣсколько словъ о двухъ другихъ веществахъ, которыя также употребляются, какъ наркотическія средства, а именно объ *лактукаріи* (высушенномъ млечномъ сокѣ отъ *lactuca virosa et sativa* L.) и объ *индійской коноплѣ* съ приготовляемыми изъ нея препаратами (ганиши, гунжа и т. д.). Исслѣдованія о дѣйствующихъ началахъ этихъ веществъ кажутся мнѣ еще незаконченными, и здѣсь я хочу имѣть въ виду только вопросъ о томъ, могутъ ли они при судебныхъ изслѣдованіяхъ давать поводъ къ смѣшенію съ алкалоидами вообще и спеціально съ алкалоидами опиума. Г. П. Мазингъ, по моему предложенію, предпринялъ изслѣдованія по способамъ, описаннымъ въ § 161, травы *lactusae virosae* и хорошаго лактукарія, а также травы индійской конопли и купленнаго въ Александріи ганиша. Взвѣшенная кислота вытяжки съ петroleвымъ эфиромъ, бензиномъ, амилловымъ алкоголемъ и хлороформомъ, опъ ни изъ одного изъ четырехъ веществъ не могъ получить ничего, похожаго на алкалоидъ. Индійская конопля и ганишъ отдавали только изъ щелочнаго раствора въ амилловый алкоголь незначительныя слѣды вещества, которое осаждалось изъ воднаго раствора двойной солью іодистаго калия и іодистаго висмута и очень не надолго окрашивалось реактивомъ Фрѣде въ фиолетово-красный цвѣтъ. Съ морфинномъ вещество это едва-ли можетъ быть смѣшано, такъ какъ оно не даетъ остальныхъ его реакцій (напримѣръ, реакціи Гуземанна). Herba *lactusae* также отдавала только изъ щелочнаго раствора и только въ амилловый алкоголь какое-то вещество, которое осаждалось двойной солью іодистаго калия и іодистаго висмута, но не окрашивается реактивомъ Фрѣде. Изъ вытяжки лактукарія, сдѣланной щелочною, ни одна изъ четырехъ жидкостей не вызвала чего-либо подозрительнаго.

Наконецъ, должно сказать нѣсколько словъ и объ *апоморфинѣ*, употребляемомъ, какъ рвотное средство. Относительно дѣйствія его я сослался на работы *Зибберта* (Unters. über d. phys. Wirk. des Apomorphins, Берлиъ, Дисс. 1871) и *Кесслера* (Ueber d. phys. Wirk. d. Apomorphins, Halle, Дисс., 1872); здѣсь же я укажу только на тѣ факты, которые могутъ имѣть значеніе при открытіи апомор-

фильтровать и замѣтить, происходитъ ли въ ней осадокъ отъ прибавленія новаго количества реактива.

Результатъ количественнаго опредѣленія *наркотина* посредствомъ Майеровскаго реактива менѣе зависитъ отъ концентрации. Въ растворахъ, крѣпостью 1:200 и 1:350, Кубли получалъ одинаковые результаты; въ болѣе разведенной жидкости конецъ реакціи не замѣчается уже столь точно. Для этого опыта слѣдуетъ разводить Майеровскій растворъ одинаковымъ объемомъ воды, такъ чтобы одинъ куб. сант. жидкости соотвѣтствовалъ 0,003595 грм. наркотина (1 куб. сант. неразведеннаго раствора соотвѣтствуетъ, по изслѣдованіямъ Кубли, — 0,01919 грм. сухаго наркотина. — Майеръ принимаетъ 0,0213). Конецъ реакціи узнается также, какъ при атропинѣ (см. § 210). Если *морфинъ* и *наркотинъ* находятся вмѣстѣ, то число потребленныхъ кубическихъ сантиметровъ реактива соотвѣтствуетъ сум-

ма въ частяхъ тѣла. Аноморфинъ не можетъ быть извлеченъ изъ сѣрно-кислаго раствора петролевымъ эфиромъ, бензиномъ и хлороформомъ, или же переходить въ послѣднюю жидкость только въ видѣ слѣдовъ. Отъ прибавленія къ подной жидкости амміака въ избыткѣ она мутится и принимаетъ грязно-фіолетовый цвѣтъ. При забалтываніи затѣмъ съ петролевымъ эфиромъ незначительное количество продукта разложенія переходитъ въ красноватый растворъ, получающій въ бензинѣ и хлороформѣ красивый малиново-красный цвѣтъ.

Извѣстно, впрочемъ, что апоморфинъ весьма непостояненъ. Его первоначально безцвѣтные растворы получаютъ чрезъ короткое время зеленое окрашиваніе. Но Квело, такіе зеленые растворы сохраняютъ еще свое дѣйствіе. Въ растворахъ апоморфина, по Квело, іодъ въ растворѣ іодистаго кали даетъ кроваво-красный осадокъ, полухлористое олово, уксуснокислый цинкъ въ роданистый калий бѣлые осадки, винриповая кислота желтый осадокъ; при нагреваніи всѣ осадки снова растворяются. Хлористое золото даетъ пурпурово-красный осадокъ, дубильная кислота зеленовато-желтый, желтая кровавая соль красновато-желтый, переходящій при нагреваніи въ луковично-зеленый. Красная кровавая соль бѣлый осадокъ, дѣлающійся вскорѣ фіолетово-чернымъ. Всѣ послѣдніе осадки не растворяются при подогреваніи. Кромѣ того, изъ изслѣдованій Матизена и Врайта мы знаемъ, что апоморфинъ окрашивается полутриохлористымъ желѣзомъ въ темный аметистовый цвѣтъ, азотной кислотой въ кровавокрасный, сѣрной кислотой и двуххромокислымъ кали въ бурый цвѣтъ, что онъ осаждается растворами ѣдкихъ щелочей, известковой водой и т. д., давая въ началѣ безцвѣтный осадокъ, который затѣмъ въ прикосновеніи съ названными веществами зелѣетъ или чернѣетъ, и что двуххромокислое кали выдѣляетъ изъ его растворовъ оранжево-желтый осадокъ, іодистый кали бѣлый осадокъ, дѣлающійся позднѣе зеленымъ, хлористая платина желтый и судема бѣлый осадокъ. Осадки эти выдѣляются отчасти даже и изъ очень разведенныхъ растворовъ.

мъ кубическихъ сантиметровъ, которую потребовали бы оба названные алкалоида, еслибы находились отдѣльно.

Дельфининъ.

§ 250. Дельфининъ—алкалоидъ *вишневыхъ стѣмянъ* (сѣмена *staphidis agriae* отъ *delphinium staphisagria* L.) принадлежитъ къ тѣмъ алкалоидамъ, которые извлекаются бензиномъ уже изъ кислаго воднаго раствора. Въ петролевый эфиръ онъ не переходитъ изъ щелочнаго раствора. Хлороформъ извлекаетъ его въ довольно большомъ количествѣ даже изъ кислаго раствора, но еще легче изъ щелочной водной жидкости. При выпариваніи растворовъ его въ бензинъ, хлороформъ и т. д. онъ остается аморфнымъ.

Амміакъ, бѣлое и углекислосе кали осаждаютъ дельфининъ изъ кислаго воднаго раствора, и осадки съ трудомъ растворяются въ избыткѣ. Кислый углекислый натръ отчасти осаждаеъ его уже на холоду и легко осаждаеъ при пагрѣваніи. Въ эфиръ дельфининъ легко растворимъ и при помощи его можетъ быть отдѣленъ отъ другаго алкалоида, находящагося во вишневыхъ сѣменахъ *стафизагирина*. См. также § 161. VIII.

Характеристическія реакціи этого вещества, имѣющаго, конечно, небольшое практическое значеніе, указаны уже въ реакціяхъ на всю группу. Здѣсь я въ особенности укажу на одну лишь реакцію, описанную въ недавнее время Шнейдеромъ. Если растереть дельфининъ съ каплей концентрированнаго раствора сахара и затѣмъ въ эту жидкость прибавить каплю сѣрной кислоты, то происходитъ желтое пятно, которое вскорѣ становится зеленоватымъ, а отъ прибавленія небольшого количества воды получаетъ ярко-зеленый цвѣтъ.

Въ физиологическомъ отношеніи дельфининъ обнаруживаетъ нѣкоторое сходство съ вератрипомъ и аконитиномъ. Случай отравленія имъ описанъ въ *Zeitschrift des allgemeinen oesterreich. Apothekervereins*, Jahrg. 7, стр. 195.

Никотинъ, конинъ и другіе летучіе алкалоиды.

§ 251. Первые два алкалоида были уже ранѣе отнесены къ такимъ, которые жидки при обыкновенной температурѣ, обладаютъ сильнымъ запахомъ и легче летучи, чѣмъ всѣ, описанныя до сихъ

порь растительныя основанія. Никотинъ представляетъ дѣйствующую составную часть табака ¹⁾ (листья отъ *nicotiana tabacum* L., *rustica* L., *macrophylla* Spreng. etc.). Онъ находится, далѣе, въ препаратахъ послѣдняго, въ табачномъ дымѣ и т. д. Конинъ представляетъ главное дѣйствующее вещество *пятнистаго омѣа* (*coniium maculatum* L.). Последній содержитъ его, какъ въ стебляхъ и листьяхъ (въ свѣжемъ состояніи отъ 0,01 до 0,03 %), такъ и въ особенности въ плодахъ (0,14 %, въ незрѣлыхъ плодахъ еще болѣе) ²⁾. При томъ многостороннемъ употребленіи, которое находитъ себѣ табакъ въ формѣ курительнаго или нюхательнаго табака, должно ожидать, что никотинъ можетъ часто встрѣгнись при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ. И, дѣйствительно, было доказано, что никотинъ и происходящія изъ табака летучія основанія (пиридинъ и т. д.), будучи введены въ тѣло въ видѣ табачнаго дыма, отчасти всасываются. Часто были наблюдаемы также преднамѣренныя и случайныя отравленія табакомъ, особенно же табачной жидкостью изъ трубокъ ³⁾. Конинъ былъ иногда причиной случайнаго отравленія вслѣдствіе того, что зелень омѣа была смѣшиваема съ петрушкой и т. д.

¹⁾ Содержаніе никотина въ различныхъ сортахъ табака измѣняется отъ 1,5 до 7%. При броженіи, отсырѣніи и т. д. содержаніе это значительно уменьшается.

²⁾ О дѣйствіи конидрина, приготовляемаго изъ *coniium maculatum*, и этилконина, извѣстно, что въ качественномъ отношеніи оно сходно съ дѣйствіемъ конина и метилконина, только слабѣ послѣднихъ. См. Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 13. Метилконинъ, какъ качественно, такъ и количественно дѣйствуетъ сходно съ кониномъ. Последнее интересно для насъ въ томъ отношеніи, что Зибертъ нашелъ его въ съземахъ отъ *Jurinus luteus* (см. также Бейера въ Landw. Vers.-Stat., 1871, т. 14 и въ Arch. f. Pharm., 1872, т. 1 (3-te R.), стр. 40. Въ водномъ болотоловѣ (*cicula virosa*) не находится конина. Отравленіе этимъ растеніемъ, нерѣдко случавшееся вслѣдствіе того, что корень его принимался за сельдерей, не можетъ быть до сихъ поръ объяснено присутствіемъ какого-либо достаточно изслѣдованнаго вещества. При такомъ отравленіи химикъ пока не въ состояніи доказать присутствіе яда. См. Никкуса въ N. Rep. f. Pharm., т. 20, стр. 194.

³⁾ Объ отравленіи послѣ наружнаго приложенія табачныхъ листьевъ см. Oestr. Zeitschr. f. Pharm. Jahrg. 2, стр. 418. — О нахожденіи никотина въ легкихъ и печени одного нюхальщика см. Морена, Gaz. hebdom., 1861, стр. 32. О хроническомъ отравленіи никотиномъ см. Шоптена въ Arch. f. path. Anal., т. 44, стр. 172, Фолъ и Эленберга въ Arch. f. Pharm., т. 197, стр. 130, Гейбеля въ Centralbl. f. med. Wissensch., 1872 № 41 и Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 18.

§ 252. О *дѣйствіи* обоихъ алкалоидовъ здѣсь можетъ быть сказано слѣдующее. Смерть отъ никотина обусловливается, какъ кажется, параличемъ головного мозга и дыхательныхъ мышцъ ¹⁾; при *копингѣ* же происходитъ, какъ кажется, параличъ периферическихъ нервовъ, тогда какъ сердце продолжаетъ сокращаться еще много времени спустя послѣ смерти. При отравленіяхъ никотиномъ на стѣнкахъ желудка и кишечнаго канала замѣчаютъ иногда боѣе или менѣе сильныя воспалительныя явленія. Въ некоторыхъ случаяхъ, какъ утверждаютъ, при вскрытіи замѣчается запахъ алкалоида, тогда какъ въ другихъ запаха не замѣчается ²⁾. При опытахъ, произведенныхъ мною вмѣстѣ съ Залевскимъ и Адельгеймомъ, *копингъ* былъ находимъ въ крови и богатыхъ ею органахъ, а также въ мочѣ. Въ желудкѣ онъ можетъ быть находимъ еще довольно долго спустя послѣ введенія чрезъ ротъ; въ кишечномъ каналѣ онъ находится болѣею частью только въ видѣ слѣдовъ. Въ легкихъ онъ былъ найденъ и, какъ кажется, отчасти выдѣляется чрезъ нихъ ³⁾. Врѣтъ утверждаетъ, что никотинъ измѣняетъ составъ крови. Въ содержимомъ желудка и кишекъ, отравленныхъ никотиномъ животныхъ, онъ былъ находимъ неоднократно. Точно также Тейлоръ находилъ его въ языкѣ такихъ животныхъ (чего я не замѣчалъ) и въ крови (что я подтверждаю). Въ печени, въ сердцѣ и легкихъ я также находилъ этотъ ядъ.

§ 253. Оба алкалоида обнаруживаютъ большую склонность болѣе или менѣе совершенно разлагаться на воздухѣ, при высокой температурѣ и подъ вліяніемъ сильныхъ кислотъ или щелочей. При опытахъ съ *отдѣленіемъ* ихъ должно обращать особенное вниманіе на это свойство, равно какъ и на упомянутую уже склонность къ улетучиванію. Выше я уже указалъ, что здѣсь

¹⁾ См., впрочемъ, у Траубе въ *Medic. Centralblatt*, Лейпцигъ, 1863, стр. 103, а также Нассе, *Beitr. z. Physiologie d. Darmbewegung*, Лейпцигъ, 1866; далѣе, Труартъ, *Ein Beitr. z. Nikotinwirkung*, Дис., Дерптъ, 1869 и Кронеръ, *Ueber die Wirkungen des Nicotins*, Дис., Берлинъ, 1868.

²⁾ Объ измѣненіяхъ, которыя наблюдаемы были при отравленіи никотиномъ и *копингомъ* Якубовичемъ на головномъ и спинномъ мозгахъ, см. его сочиненіе: *Mittheilungen über die feinere Structur des Gehirn- und Rückenmarks*, 1837, стр. 44, а также Гуттманна, *Klin. Wochenschrift*, 1866.

³⁾ *Beitr. z. gerichtl. Chem.*, стр. 1 и Залевскаго, *Untersuchungen über das Coniin*, Дис., Дерптъ, 1869.

не могут быть применимы неизменные способы: Стаса и Эрдмана-Уэляра. Опасение потери некоторой части алкалоида при выпаривании бензина удерживает меня также от предложенного употребить безъ всякихъ измѣненій отдѣлительный способъ, описанный для стрихнина и другихъ алкалоидовъ. Конечно, точка кипѣнія бензина гораздо ниже точки кипѣнія амилового алкоголя, но и съ этою жидкостью можетъ испариться часть алкалоида. Скорѣе уже изслѣдованіе можетъ быть произведено посредствомъ хлороформа. Всѣ эти жидкости извлекаютъ алкалоидъ изъ щелочнаго воднаго раствора, но не изъ кислаго. Я получалъ хорошіе результаты при употребленіи отдѣлительнаго способа съ амиловымъ алкоголемъ и эфиромъ, специально предложеннаго для атропина (§ 206); Рейхардъ призналъ пригоднымъ подобное-же видоизмѣненіе способа Эрдмана-Уэляра для коніина ¹⁾). Также хорошіе результаты получены мною и при употребленіи видоизмѣненнаго отдѣлительнаго способа съ бензиномъ, при чемъ алкалоидъ въ концѣ концовъ переводится въ эфиръ. Однако-же, лучший путь, который я могу предложить для открытія *всѣхъ такъ называемыхъ летучихъ алкалоидовъ*, заключается въ томъ, что, послѣ предварительнаго очищенія кислой вытяжки бензиномъ, алкалоидъ извлекается изъ амміачной жидкости возможно легко кипящимъ и неимѣющимъ никакого запаха петролевымъ эфиромъ. Выпариваніе послѣдняго производится на часовомъ стеклышкѣ, смоченномъ концентрированной соляной кислотой и при температурѣ не выше 30°. Объ изслѣдованіи остатка см. § 161, vii. Если содержаніе алкалоида значительно, то запахъ его замѣчается уже въ отдѣлennomъ отъ жидкости петролевымъ эфирѣ. Тогда можно надѣяться получить остатокъ алкалоида и при выпариваніи петролеваго эфира *безъ* соляной кислоты. При этомъ будутъ потеряны небольшія количества алкалоида. 0,02 грм. алкалоида могутъ быть такимъ образомъ легко выдѣлены изъ 100—200 куб. сант. смѣси.

¹⁾ Рейхардъ имѣлъ случай приложить свой видоизмѣненный способъ къ изслѣдованію содержимаго желудка свиньи, умершей отъ употребленія травы бовыголова. Я долженъ отдать преимущество предложенному мною способу въ томъ отношеніи, что при немъ можетъ быть полученъ чистый эфирный растворъ, въ которомъ, при правильномъ ходѣ работы, не содержится никакихъ слѣдовъ амилового алкоголя или бензина.

Для отдѣленія никотина и конина предложень также способъ, основанный на перегонкѣ смѣси, въ которой предполагаются летучіе алкалоиды. Последнее вещество смѣшивается съ водою въ жидкую кашицу, обрабатывается калийнымъ щелокомъ до сильно щелочной реакціи и перегоняется въ стеклянной ретортѣ, соединенной съ холодильникомъ. Сущесный дестиллатъ обнаруживаетъ запахъ алкалоида, который при взбалтываніи съ эфиромъ переходитъ въ последний. При описаніи предварительныхъ пробъ, я обращаю уже вниманіе на этотъ отдѣлительный способъ, который я считаю пригоднымъ для описанныхъ тамъ цѣлей. Если же имѣется основательное предположеніе, что находится только одинъ изъ названныхъ алкалоидовъ, то я отдаю предпочтеніе вышеизложеннымъ отдѣлительнымъ способамъ.

§ 254. При выпариваніи растворовъ въ эфирѣ, петролекомъ эфирѣ, хлороформѣ или бензинѣ, никотинъ или конинъ остаются въ формѣ *маслянистаго* вещества, которое, особенно при нѣкоторомъ подогреваніи (для этого достаточно теплоты ладони), издаетъ характеристическій запахъ алкалоида.

Для дальнѣйшаго распознаванія летучихъ алкалоидовъ могутъ быть важны слѣдующія *свойства*:

§ 255. Никотинъ въ чистомъ видѣ представляетъ безцвѣтную маслянистую жидкость, уд. в. 1,048. Уже при 100° Ц. она испаряетъ бѣлое облако; собственно точка кипѣнія лежитъ при 240° Ц., но при этой температурѣ только часть алкалоида отгоняется неизмѣненной, другая же его часть разлагается, при чемъ происходятъ бурныя смолистыя продукты. Съ парамъ воды и амиловаго алкоголя онъ улетучивается въ значительномъ количествѣ. При —10° еще не затвердѣваетъ. Онъ обладаетъ сильно щелочной реакціей и сильно вращаетъ плоскость поляризаціи влево. Онъ имѣетъ, особенно при легкомъ подогреваніи, сильный и противный запахъ табака и обладаетъ острымъ развѣдающимъ вкусомъ. Изъ воздуха онъ воспринимаетъ воду, растворяется въ ней, — по видимому, во всѣхъ пропорціяхъ — и отчасти выделяется изъ такого раствора жидкимъ кали. Водный растворъ дѣйствуетъ въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ сходно съ воднымъ амміакомъ. Спиртъ и эфиръ растворяютъ никотинъ также во всѣхъ пропорціяхъ. При перегонкѣ спиртныхъ и эфирныхъ растворовъ никотинъ въ началѣ не улетучивается. Разведенныя кислоты растворяютъ его легко. Растворы солей могутъ быть, при нѣкоторой осторожности, выпарены до небольшого объема безъ большой потери никотина. Однако, при значительномъ избыткѣ кислоты происходитъ разложеніе соли никотина. Изъ солей никотинъ выделяется гидратами щелочей, а также магнезіей, известью и т. д. Съ другой стороны никотинъ осаждаетъ водныя окиси нѣкоторыхъ тяжелыхъ металловъ (свинца, мѣди, кобальта и т. д.). Солянокислый никотинъ легче улетучивается, чѣмъ чистый алкалоидъ. Соль эта легко растворима въ спиртѣ и нерастворима въ эфирѣ (растворимость въ алкоголѣ допускаетъ отдѣленіе отъ хлористаго аммоніа). Щавелевокислый никотинъ также растворимъ въ алкоголѣ (щавелевокислый амміакъ нерастворимъ). При дѣйствіи свѣта никотинъ скоро окрасивается въ желтый или бурый цвѣтъ, при чемъ становится густымъ и оставляетъ тогда, при выпариваніи, бурныя смолистыя вещества, отчасти нерастворимыя въ петролекомъ эфирѣ.

Общія реактивы группы дѣйствуютъ слѣдующимъ образомъ:

Кислый растворъ	съ двойной солью іодистаго калия и іодистаго висмута, при 1 : 40000, получается явственная муть;
	съ молибдено-фосфорной кислотой, при 1 : 40000, — очень слабая муть;
	съ двойной солью іодистаго калия и іодистой ртути при 1 : 15000 муть;
Нейтральный растворъ.	съ хлористымъ золотомъ при 1 : 10000 муть послѣ нѣкотораго стоянія;
	съ хлористой платиной при 1:5000 муть
	„ дубильной кислотой „ 2:1000 „
	„ сулемой „ „ 1:1000 „

Хлористая платина даетъ, какъ уже упомянуто, аморфный бѣловато-желтый осадокъ, который при нагрѣваніи жидкости снова растворяется, а при охлажденіи вновь выдѣляется и при томъ въ видѣ желтыхъ кристалловъ. Изъ крѣпкаго солянокислаго раствора никотина отъ прибавленія большаго количества воды сначала не выдѣляется никакого осадка, но чрезъ нѣкоторое время появляется явственно кристаллическій осадокъ.

Остальныя реакціи:

1) Газообразный хлоръ окрашиваетъ никотинъ въ кроваво-красный или бурый цвѣтъ, продуктъ растворимъ въ алкогольъ и выдѣляется изъ такого раствора въ кристаллическомъ видѣ.

2) Газообразный ціанъ окрашиваетъ его также въ бурый цвѣтъ; продуктъ не можетъ быть выдѣленъ изъ растворовъ въ алкогольъ въ кристаллическомъ видѣ. Обѣ реакціи имѣютъ лишь небольшое значеніе.

3) Хлористая платина (соль закиси выдѣляетъ красноватый кристаллическій осадокъ, который растворимъ при нагрѣваніи и снова осаждается при охлажденіи раствора.

4) Галусовая кислота даетъ хлопчатый осадокъ.

5) Капля никотина, налитая на сухую хромовую кислоту, должна, по Клединскому, тотчасъ-же испытывать съ развитіемъ запаха табака и камфоры.

Изъ числа этихъ реакцій только отношеніе къ хлористой платинѣ и хлористому золоту можетъ дать поводъ къ смѣшенію при различеніи никотина и коніина. Относительно реакцій съ хлоромъ, ціаномъ и хромовой кислотой я долженъ замѣ-

титъ, что онѣ требуютъ слишкомъ много матеріала. Реакціи съ хлористой платиной и галусовой кислотой не дають удовлетворительнаго результата даже въ растворахъ, крѣпостью 1 : 100. Пробы съ соляной кислотой я не наблюдалъ въ томъ видѣ, какъ она описывается. При осторожномъ нагреваніи пивотина съ соляной кислотой, уд. в. 1,12, я замѣчалъ только появленіе буроватаго или красноватобураго окрашиванія; напротивъ, отъ прибавленія азотной кислоты, уд. в. 1,3, къ охлажденному соеислосу раствору, выпаренному до густоты сиропа, замѣчалось болѣе или менѣе явственнае фіолетовое окрашиваніе, постепенно переходившее въ бурооранжевое. Во всякомъ случаѣ и эта проба требовала довольно значительной траты матеріала. Напротивъ, я вполне удовлетворенъ реакціей Руссена. Въ эфирномъ растворѣ никотина (1 : 100) отъ прибавленія одинаковаго объема эфирнаго раствора іода уже чрезъ нѣсколько минутъ появлялся осадокъ, кристаллы котораго имѣли въ длину до полудюйма. Въ растворѣ 1 : 150 я замѣчалъ въ началѣ появленіе мути, а затѣмъ бурый аморфный осадокъ, въ которомъ, приблизительно, чрезъ часъ замѣчались признаки начавшейся кристаллизаціи, а по прошествіи около 4 часовъ вполне выделялись длинныя кристаллическія иглы. Въ растворѣ 0,08 грам. никотина въ 40 грм. эвире, т. е., при 1 : 500, іодъ въ началѣ не давалъ никакой мути, но по прошествіи 4 часовъ и здѣсь замѣчалось образованіе кристаллическаго осадка, отдѣльныя иглы котораго имѣли въ длину 1 дюймъ и болѣе.

256. Утверждаютъ, будто бы даже по прошествіи 7 лѣтъ никотинъ удалось найти въ остаткахъ отравленнаго животнаго.

§ 257. Копіивъ есть также прозрачна, какъ вода, жидкость, которая легко разлагается свѣтомъ и теплотою и вообще сходна съ никотиномъ. Уд. в. ея найденъ былъ равнымъ 0,89 ¹⁾, точка кипѣнія его лежитъ при 187,5—189° (212), но онъ улетучивается въ значительномъ количествѣ уже при температурѣ ниже 100° и даже при обыкновенной температурѣ въ пустотѣ. Онъ перегоняется также съ водою, при чемъ, однако, часть его, какъ уже сказано, разлагается. Запахъ его своеобразный (въ разведенномъ состояніи нѣсколько напоминаетъ запахъ мышиной мочи), вкусъ острый, сходный съ вкусомъ никотина. Будучи зажженъ, онъ горитъ при доступѣ воздуха;

¹⁾ Искусственно полученный копіивъ имѣетъ, по Шиффу, уд. в. = 0,893—0,895. Искусственно приготовленный алкалоидъ, по видимому, нѣсколько легче растворяетъ въ теплой водѣ и оптически недѣтеленъ, тогда какъ копіивъ, полученный изъ *copium maculatum*, вращаетъ плоскость поляризаціи вправо ($[\alpha]$) = 15,6.

въ присутствіи воды имѣетъ щелочную реакцію. Онъ поглощаетъ пары воды и растворяется въ водѣ гораздо труднѣе, чѣмъ никотинъ (приблизительно, въ 100 чч.). Растворъ становится при нагреваніи мутнымъ (отличіе отъ никотина). Легко растворимъ въ спиртѣ. Концентрированный растворъ становится мутнымъ отъ прибавленія воды. Онъ очень легко растворяется также въ эфирѣ, бензинѣ, амилномъ алкоголѣ, хлороформѣ и петролевомъ эфирѣ; труднѣе растворимъ въ сѣрнистомъ углеродѣ. Коніинъ свертываетъ бѣлокъ; никотинъ и твердые алкалоиды не обладаютъ этимъ свойствомъ. Въ разведенныхъ кислотахъ онъ растворяется; растворы болѣею частью разлагаются при выпариваніи, при чемъ часть алкалоида легко теряется. Солянокислый коніинъ легко можетъ быть отличенъ отъ пашитыря отношеніемъ его кристалловъ къ поляризованному свѣту, въ которыхъ они даютъ великоблѣнную группу цвѣтовъ. Въ алкоголѣ соль эта растворима, равно какъ и щавелевокислый коніинъ.

Солянокислый коніинъ долженъ быть изслѣдованъ тотчасъ-же, лишь только выпаренъ водный растворъ его, получаемый по испареніи петролеваго эвентра. Онъ образуетъ тогда, будучи разсматриваемъ при увеличеніи въ 180—250 разъ, иглообразные или призматическіе кристаллы, соединенные въ звѣздчатые друзъ или вросающіе другъ въ друга въ видѣ перекладинъ, а иногда являющіеся древовидными на подобіе моха или камыша. Гельвицъ ¹⁾ наблюдалъ эти кристаллы, но Эргардъ не замѣчалъ ихъ и изображаетъ вмѣсто нихъ одинъ изъ продуктовъ разложенія. О томъ, что кристаллы эти обнаруживаютъ двоякую преломляемость, я говорилъ уже выше. Мы получали эти кристаллы болѣею частью безцвѣтными; и въ рѣдкихъ только случаяхъ они были блѣдножелтоватыми. При долговременномъ сохраненіи ихъ на воздухѣ наступало измѣненіе формы, призмы какъ бы распадались. Преобладающими являлись формы моха или камыша, и на нихъ появлялись маленькія точки какъ бы спорангіи. Изъ нихъ постепенно происходили вмѣстѣ съ аморфными желтоватыми массами ряды кристалловъ, имѣвшихъ форму кубовъ, октаэдровъ или тетраэдровъ, часто напоминавшихъ форму крестовъ или кинжаловъ; кристаллы эти не дѣйствовали на поляризованный свѣтъ и соответствовали своеобразнымъ кристалламъ, изображеннымъ Эргардомъ ²⁾ подъ именемъ солянокислаго коніина. Подобныя-же формы кристалловъ получаютъ при выпариваніи очень разведенныхъ растворовъ пашитыря при 20—30°, и я

¹⁾ Das Mikroskop in der Toxicologie, т. 16, стр. 1.

²⁾ Neues Jahrbuch für Pharm., т. 1, стр. 2.

думаю, что, действительно, здѣсь образуется продуктъ разложенія этой соли или изоморфное съ нею хлористо-водородное соединеніе амидистаго вещества, построеннаго проще, чѣмъ конинъ.

Когда Залевскій взбалтывалъ съ петролевымъ эфиромъ водный растворъ амміака, затѣмъ послѣ промывки снятаго петролеваго эфира перегнанной водой, выпаривалъ его такимъ-же образомъ съ соляной кислотой. то не оставалось никакихъ кристалловъ; напротивъ, иногда, при выпариваніи петролеваго эфира съ соляной кислотой, получались правильные кристаллы въ томъ случаѣ, если воздухъ, въ которомъ производилось выпариваніе, случайно содержалъ амміакъ. Кристаллы послѣдняго рода не могутъ быть смѣшаны съ солянокислымъ кониномъ, такъ какъ они не имѣютъ формы иголъ и не обладаютъ двойной преломляемостію. Сравнительно съ кристаллами солянокислаго конина, кристаллы сѣрнокислой соли его не представляютъ никакого преимущества. Напротивъ, замѣна соляной кислоты разведенной сѣрной затрудняется тѣмъ обстоятельствомъ, что избытокъ послѣдней не можетъ быть удаленъ и даетъ поводъ къ вторичнымъ разложеніямъ. При выпариваніи воднаго раствора конина съ сѣрной кислотой при 20—30°, въ началѣ появляются также иглообразные кристаллы и затѣмъ уже замѣчаются тѣ большіе листовидные кристаллы, которые изображаетъ Эргардъ (1. с., таб. I, рис. 4) и которые можно получить такимъ-же образомъ изъ очень разведеннаго раствора сѣрнокислаго амміака, когда конинъ уже разрушенъ. Тоже самое относится къ растворамъ конина въ разведенной фосфорной кислотѣ. Кристаллическія формы, принадлежащія, по Эргарду (таб. II, рис. 1), фосфорнокислому конину, можно также получить выпариваніемъ водныхъ растворовъ фосфорнокислаго амміака.

Къ сожалѣнію, мы не имѣемъ еще никакого характеристическаго реактива на конинъ. Реакціи, которыя до сихъ поръ были приписываемы послѣднему, онъ или раздѣляетъ съ значительнымъ количествомъ другихъ алкалоидовъ, или онѣ столь мало чувствительны, что требуютъ такой траты матеріала, какой химикъ не можетъ пожертвовать при судебныхъ изслѣдованіяхъ, или-же, наконецъ, онѣ свойственны не конину, но его продуктамъ разложенія и примѣсямъ, находящимся въ продажномъ препаратѣ. Къ послѣдней категоріи я отношу, напримѣръ, реакцію съ со-

ляной кислотой, уд. в. 1,2. Чѣмъ чище коніинъ, тѣмъ менѣе явственно образующееся при этомъ синевато-зеленое окрашиваніе. Такъ, напр., алкалоидъ, извлеченный петролевымъ эфиромъ, не можетъ давать этой реакціи. Ко второй категоріи принадлежатъ реакціи съ безводной соляной кислотой, съ хлоромъ, іодноватой кислотой и азотновислымъ серебромъ. Мы не можемъ воспользоваться ни ими, ни свертываемостію бѣлка отъ коніина.

Были сдѣланы опыты для опредѣленія предѣловъ чувствительности реакціи на этотъ алкалоидъ съ болѣе важными реактивами группы. Найдено, что въ 0,1 куб. сант. воднаго раствора коніина, подкисленнаго сѣрной кислотой, двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута даетъ:

при 1 : 2000 обильный оранжево-красный осадокъ,

» 1 : 4000 капля реактива окружается мутнымъ краемъ; впрочемъ, помутнѣніе жидкости замѣчается и при смѣшиваніи съ реактивомъ;

1 : 6000 представляетъ крайній предѣлъ реакціи, являющейся только въ видѣ весьма слабаго краеваго помутнѣнія.

При подобныхъ-же условіяхъ молибдено-фосфорная кислота даетъ при 1 : 1000 обильный желтоватый осадокъ.

Двойная соль іодистаго калия и іодистой ртути, прибавленная въ 0,1 куб. сант. нейтральнаго воднаго раствора, производитъ при 1 : 800 замѣтную муть;

1 : 1000 представляетъ крайній предѣлъ реакціи;

въ растворѣ, подкисленномъ сѣрной кислотой, предѣлъ чувствительности наступаетъ при 1 : 800.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго кадмія даетъ при 1 : 200 незначительное помутнѣніе.

Дубильная кислота даетъ еще слабую муть въ растворахъ при 1:100, хлористая платина производитъ тоже самое, если растворъ свободенъ отъ кислоты. Предѣлъ чувствительности хлористаго золота и сулемы находится при разведеніи 1:100. Напротивъ, чувствительность реакціи съ растворомъ іода въ іодистомъ калиѣ весьма значительна. Въ растворахъ при разведеніи 1 : 8000 послѣдняя реакція наступаетъ еще весьма явственно, и предѣлъ чувствительности ея находится при 1 : 10000.

При изслѣдованіи частей животнаго тѣла мы считали добавленнымъ присутствіе коніина въ томъ случаѣ, если

думаю, что, действительно, здѣсь образуется продуктъ разложенія этой соли или изоморфное съ нею хлористо-водородное соединеніе амидистаго вещества, построеннаго проще, чѣмъ конинъ.

Когда Залевскій взбалтывалъ съ петролевымъ эфиромъ водный растворъ амміака, затѣмъ послѣ промывки сятаго петролеваго эфира перегнанной водой, выпаривалъ его такимъ же образомъ съ соляной кислотой. то не оставалось никакихъ кристалловъ; напротивъ, иногда, при выпариваніи петролеваго эфира съ соляной кислотой, получались правильные кристаллы въ томъ случаѣ, если воздухъ, въ которомъ производилось выпариваніе, случайно содержалъ амміакъ. Кристаллы послѣдняго рода не могутъ быть смѣшаны съ солянокислымъ кониномъ, такъ какъ они не имѣютъ формы иглъ и не обладаютъ двойной преломляемостію. Сравнительно съ кристаллами солянокислаго конина, кристаллы сѣрнокислой соли его не представляютъ никакого преимущества. Напротивъ, замѣна соляной кислоты разведенной сѣрной затрудняется тѣмъ обстоятельствомъ, что избытокъ послѣдней не можетъ быть удаленъ и даетъ поводъ къ вторичнымъ разложеніямъ. При выпариваніи воднаго раствора конина съ сѣрной кислотой при $20-30^{\circ}$, въ началѣ появляются также иглообразные кристаллы и затѣмъ уже замѣчаются тѣ большіе листовидные кристаллы, которые изображаетъ Эргардъ (I. с., таб. I, рис. 4) и которые можно получить такимъ же образомъ изъ очень разведеннаго раствора сѣрнокислаго амміака, когда конинъ уже разрушенъ. То же самое относится къ растворамъ конина въ разведенной фосфорной кислотѣ. Кристаллическія формы, принадлежащія, по Эргарду (таб. II, рис. 1), фосфорнокислому конину, можно также получить выпариваніемъ водныхъ растворовъ фосфорнокислаго амміака.

Къ сожалѣнію, мы не имѣемъ еще никакого характеристическаго реактива на конинъ. Реакціи, которыя до сихъ поръ были приписываемы послѣднему, онъ или раздѣляетъ съ значительнымъ количествомъ другихъ алкалоидовъ, или онѣ столь мало чувствительны, что требуютъ такой траты матеріала, какой химикъ не можетъ пожертвовать при судебныхъ изслѣдованіяхъ, или-же, наконецъ, онѣ свойственны не конину, но его продуктамъ разложенія и примѣсямъ, находящимся въ продажномъ препаратѣ. Къ послѣдней категоріи я отношу, напримѣръ, реакцію съ со-

ляной кислотой, уд. в. 1,2. Чѣмъ чище коніинъ, тѣмъ менѣе яственно образующееся при этомъ синевато-зеленое окрашиваніе. Такъ, напр., алкалоидъ, извлеченный петролевымъ эфиромъ, не можетъ давать этой реакціи. Ко второй категоріи принадлежатъ реакціи съ безводной соляной кислотой, съ хлоромъ, іодноватой кислотой и азотнокислымъ серебромъ. Мы не можемъ воспользоваться ни ими, ни свертываемостію бѣлка отъ коніина.

Были сдѣланы опыты для опредѣленія предѣловъ чувствительности реакціи на этотъ алкалоидъ съ болѣе важными реактивами группы. Найдено, что въ 0,1 куб. сант. воднаго раствора коніина, подкисленнаго сѣрной кислотой, двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута даетъ:

при 1 : 2000 обильный оранжево-красный осадокъ,

» 1 : 4000 капля реактива окружается мутнымъ краемъ; впрочемъ, помутнѣніе жидкости замѣчается и при смѣшиваніи съ реактивомъ;

1 : 6000 представляетъ крайній предѣлъ реакціи, являющейся только въ видѣ весьма слабаго краеваго помутнѣнія.

При подобныхъ-же условіяхъ молибдено-фосфорная кислота даетъ при 1 : 1000 обильный желтоватый осадокъ.

Двойная соль іодистаго калия и іодистой ртути, прибавленная въ 0,1 куб. сант. нейтральнаго воднаго раствора, производитъ при 1 : 800 замѣтную муть;

1 : 1000 представляетъ крайній предѣлъ реакціи;

въ растворѣ, подкисленномъ сѣрной кислотой, предѣлъ чувствительности наступаетъ при 1 : 800.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго кадмія даетъ при 1 : 200 незначительное помутнѣніе.

Дубильная кислота даетъ еще слабую муть въ растворахъ при 1:100, хлористая платина производитъ тоже самое, если растворъ свободенъ отъ кислоты. Предѣлъ чувствительности хлористаго золота и сулемы находится при разведеніи 1:100. Напротивъ, чувствительность реакціи съ растворомъ іода въ іодистомъ калиѣ весьма значительна. Въ растворахъ при разведеніи 1 : 8000 послѣдняя реакція наступаетъ еще весьма яственно, и предѣлъ чувствительности ея находится при 1 : 10000.

При изслѣдованіи частей животнаго тѣла мы считали доказаннымъ присутствіе коніина въ томъ случаѣ, если

1) при выпариваніи петролевой вытяжки съ соляной кислотой получался остатокъ, въ которомъ можно было различить макроскопически или микроскопически иглообразные призматическіе или сѣтчатые (въ видѣ перекладинъ) кристаллы, которые

2) двойко преломляли свѣтъ,

3) сами по себѣ или при дыханіи на нихъ издавали запахъ коніина и,

4) будучи растворены въ 0,1 куб. сантим. воды, подкисленной сѣрной кислотой (1 : 30), давали муть отъ прибавленія двойной соли іодистаго калия и іодистаго висмута и молибдено-фосфорной кислоты.

Только тамъ, гдѣ были осядаемы значительныя количества коніина, было обращено вниманіе также и на отношеніе его къ двойной соли іодистаго калия и іодистой ртути. Видъ остатка, получаемаго при выпариваніи на часовомъ стеклышкѣ, смоченномъ соляной кислотой, раствора никотина въ петролевомъ эфирѣ, совершенно отличенъ отъ наружнаго вида солянокислаго коніина. Количества никотина, равныя 0,001, 0,0005 и 0,0002 грам. никотина, будучи растворены въ петролевомъ эфирѣ и затѣмъ выпарены съ соляной кислотой, оставляютъ желтый аморфный остатокъ, который становится кристаллическимъ только спустя значительное время и тогда представляетъ квадратныя крестообразныя или кипжаловидныя массы, сходныя съ кристаллами разлагающагося въ тотъ-же періодъ времени коніина. Появленіе этихъ кристалловъ, конечно, также основано на разложеніи солянокислаго никотина, который, оставаясь неизмѣненнымъ, представляется аморфнымъ; если Эргардъ (таб. II, рис. 3) изображаетъ только-что упомянутыя формы кристалловъ, какъ солянокислый никотинъ, то эти изображенія должны быть принимаемы съ той-же осторожностію, какъ и данныя имъ изображенія солянокислаго коніина.

По отношенію въ реактивамъ группы, никотинъ также представляетъ нѣкоторыя особенности. Вообще онъ осаждается ими изъ гораздо болѣе разведенныхъ растворовъ, чѣмъ конинъ, о чемъ сказано уже выше ¹⁾.

¹⁾ *Алкалоидъ испанскаго перца* остается на стеклышкѣ, смоченномъ соляной кислотой, аморфнымъ. Реактивы группы болѣею частію осаждали его;

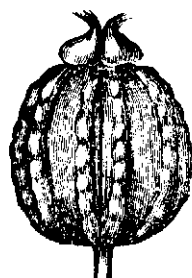
§ 258. Если въ продажномъ копіннѣ находится примѣсь конидрина, то послѣдній не вредитъ изслѣдованію, но выдѣляется вмѣстѣ съ копінномъ. Если содержаніе его значительно, то иногда (но не всегда) при выпариваніи петролевой вытяжки, появляются кристаллы, которые во всякомъ случаѣ заслуживаютъ вниманія. При выпариваніи петролевой вытяжки съ соляной кислотой, остаются обильные безцвѣтные кристаллы, подобно тому, какъ при копіннѣ, съ тѣмъ только отличіемъ, что при этомъ болѣе замѣчается кристаллическихъ группъ въ видѣ моха или камыша, но крайней мѣрѣ, если растворъ былъ очень разведенъ; впрочемъ, и нѣсколько болѣе концентрированный петролевый растворъ, приготовленный прямымъ раствореніемъ, оставляетъ, при комнатной температурѣ, также значительное количество кристалловъ. Вергеймъ не получилъ изъ конидрина никакого кристаллическаго соединенія съ соляной кислотой, но я наблюдаю образованіе такого соединенія. Послѣ 24-часоваго стоянія полученныя мною кристаллы еще не вполне разлагались; они сохранялись даже спустя 72 часа. Отношеніе конидрина къ двойной соли іодистаго калия и іодистаго висмута и молибдено-фосфорной кислотѣ, къ іоду въ растворѣ іодистаго калия и къ двойной соли іодистаго калия и іодистой ртути сходно съ отношеніемъ копінна. Метилкопіннъ относится совершенно также, какъ копіннъ, и потому выдѣляется и опредѣляется вмѣстѣ съ послѣднимъ. Здѣсь я долженъ еще замѣтить, что запахъ его не можетъ быть отличенъ отъ запаха копінна, что онъ дѣйствуетъ также, какъ копіннъ, на іодъ, пикриновую кислоту, дубильную кислоту, молибдено-фосфорную кислоту и двойную соль іодистаго калия и іодистаго висмута, и что онъ также не осаждается хлористой платиной.

Относительно *этилкопінна* и *этилметилкопінна* можно сказать тоже самое. Ихъ соединенія съ соляной кислотой также были наблюдаемы въ кристаллическомъ видѣ. Запахъ этилкопінна, повидимому, нѣсколько отличается отъ запаха копінна, занимая почти середину между запахомъ копінна и никотина.

§ 259. Если желаютъ доказать отравленіе омегомъ, то должно

только дубильная кислота и хлористая платина не давали въ разведенныхъ растворахъ никакого осадка. Реактивъ Фрѣде не окрашивалъ его (§ 235 примѣчаніе).

Рис. 8.



постараться отыскать въ объектѣ изслѣдованія листья и въ особенности, столь характерныя по виду, *плоды* этого растенія (см. рис. 8). Жаворонки и перепела нечувствительны къ коніину, и потому, говорятъ, встрѣчались отравленія мясомъ этихъ птицъ, употребляющихъ въ пищу плоды омѣга.

§ 260. Отличіе *никотина* и *коніина* отъ тѣхъ алкалоидовъ, которые также извлекаются изъ щелочнаго воднаго раствора петролевымъ эфиромъ, т. е., въ особенности отъ *стрихнина*, *бруцина*, *хирина*, *эметина*, *вератрина* и *папаверина* не представляетъ никакихъ трудностей въ виду различія физическихъ свойствъ. Также легко производится отдѣленіе ихъ, по крайней мѣрѣ *никотина*, легко растворяющагося въ водѣ. Хотя *коніинъ* труднѣе растворяется, но и его можно попытаться отдѣлить при посредствѣ воды. Впрочемъ, *коніинъ* можетъ быть отдѣленъ также отъ *стрихнина* и *бруцина* абсолютнымъ эфиромъ, а отъ *хирина*, *вератрина* и *папаверина* холоднымъ петролевымъ эфиромъ.

§ 261. Залевскій сравнилъ также съ коніиномъ и *лобелинъ*. Хотя наши знанія объ этомъ алкалоидѣ еще весьма недостаточны, но во всякомъ случаѣ не подлежитъ сомнѣнію, что онъ существуетъ, что онъ ядовитъ и что встрѣчаются случаи отравленія травой и сѣменами или препаратами лобелии, и случаи эти могутъ быть объяснены содержаніемъ лобелиина ¹⁾. Травя лобелии, находящаяся въ здѣшнихъ аптекахъ, была дважды подвергнута изслѣдованію (всякій разъ взято было по одной унціи) и при томъ по тому самому способу, который оказался пригоднымъ для открытія коніина и никотина. И здѣсь при взбалтываніи кислаго раствора съ бензиномъ алкалоидъ не извлекается; онъ получается взбалтываніемъ амміачной жидкости съ петролевымъ эфиромъ. Поэтому лобелинъ относится также, какъ и коніинъ. При выпариваніи вытяжки петролеваго эфиря, при температурѣ около 20°, получался остатокъ въ видѣ незначительнаго налета на часовомъ стеклышкѣ, издававшій слабый запахъ, свойственный растенію, а послѣ смачиванія выдыхаемымъ паромъ обнаруживавшій

¹⁾ См. Тейлора, Die Gifte, немецкое изданіе, т. 3, стр. 379.

слабо щелочную реакцію. При выпариваніи съ соляной кислотой, какъ при коніинѣ, оставались не четырехстороннія призмы, образованіе которыхъ приписывалось солянокислому лобелину, но желтоватыя аморфныя массы; поэтому здѣсь замѣчалось сходство съ нивотиномъ и различіе между коніиномъ и лобелиномъ. Когда остающійся солянокислымъ лобелинъ тотчасъ-же снова растворялся въ подкисленной водѣ, то двойная соль іодистаго калия и іодистой ртути, молибдено-фосфорная кислота и двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута тотчасъ-же давали въ этомъ растворѣ явственные осадки.

Въ растворѣ въ чистой водѣ производили:

двойная соль іодистаго калия и іодистаго кадмія—обильный хлопчатый молочно-бѣлый осадокъ,

дубильная вислота—незначительную грязноватожелтую муть,

хлористая платина—желтовато-бѣлую муть,

хлористое золото—незначительную желтоватую муть,

сулема—желтоватый осадокъ, растворимый въ избыткѣ реактива,

іодъ въ растворѣ іодистаго калия—обильный красноватобурый осадокъ,

двухромокислосое кали—тотчасъ-же обильный желтый осадокъ,

пикриновая кислота—ярко-желтый осадокъ.

Весьма интересно отношеніе солянокислаго лобелина къ *реактиву Фрёде*. При обработкѣ остатка, послѣ того какъ онъ сдѣлается сухимъ, названнымъ реактивомъ, появляется, по прошествіи около двухъ минутъ, темное фіолетовое окрашиваніе, яркость котораго постепенно (въ теченіи 1—2 часовъ) увеличивается и затѣмъ нѣсколько часовъ (до 12) остается неизмѣненною, а позднѣе окрашиваніе переходитъ въ бурое и желтое. При долговременномъ сохраненіи солянокислаго остатка, при условіяхъ комнатнаго воздуха, онъ не давалъ уже этой реакціи. Достаточно $\frac{1}{2}$ или $\frac{1}{3}$ части петролевой вытяжки, полученной изъ 30 грм., чтобы получить необходимое для явственной реакціи количество солянокислаго соединенія. О смѣшеніи лобелина съ морфиномъ видѣвшій хотя однажды эту реакцію можетъ думать столь-же мало, какъ и о смѣшеніи съ салициномъ, популиномъ и другими глюкозидами. Отъ смѣшенія лобелина съ коніиномъ, помимо уже этой реакціи, можетъ предохранить также и отношеніе къ двуххромо-

кислоте калія и пикриновой кислотѣ. И, дѣйствительно, я считаю указанный путь изолированія и открытія лобеліина цѣлесообразнымъ въ томъ случаѣ, когда при отравленіи лобеліей можетъ явиться надобность въ химическомъ доказательствѣ отравленія.

§ 262. Далѣе, здѣсь должно обратить вниманіе на *спартеинъ*. Нѣкоторые опыты отравленія этимъ веществомъ обнародованы Митчелемъ ¹⁾. Болѣе точнымъ изученіемъ фізіологическаго дѣйствія этого алкалоида мы обязаны Фиксу ²⁾. Химическій характеръ яда изученъ Стенгузомъ ³⁾ и Мильсомъ ⁴⁾. Относительно спартеина я напелъ, что онъ выдѣляется также, какъ и коніинъ. Для отличія отъ послѣдняго служить осаждаемость спартеина отъ сулемы и хлористой платины и неспособность къ кристаллизаціи солянокислаго его соединенія. Отъ никотина онъ отличается тѣмъ, что его соединеніе съ соляной кислотой не имѣетъ запаха. Точно также и свободный алкалоидъ имѣетъ лишь незначительный запахъ, подобный запаху анилина.

§ 263. Что касается до *триметиламина*, то онъ, при той-же обработкѣ, какъ коніинъ, переходитъ въ петролевый эфиръ лишь незначительной частію. Остатокъ отъ выпариванія послѣдняго, хотя и имѣетъ характеристическій запахъ основанія, но не даетъ съ соляной кислотой никакихъ кристалловъ. Впрочемъ, въ кислотѣ растворъ триметиламинъ не дѣйствуетъ на двойную соль іодистаго калія и іодистаго висмута. Если къ петролевымъ растворамъ коніина, никотина, лобеліина, анилина и триметиламина прибавлять насыщеннаго раствора пикриновой кислоты въ петролевомъ эфирѣ, то растворъ лобеліина тотчасъ-же выдѣляетъ хлопчатый осадокъ. Въ растворахъ коніина, никотина и анилина постепенно появляется муть; растворъ триметиламина сначала остается прозрачнымъ, но затѣмъ, при выпариваніи, постепенно выдѣляетъ осадокъ. Если улетучится весь петролевый эфиръ, то растворы коніина, никотина и лобеліина оставляютъ желтоватыя капли. Въ остаткѣ анилина вмѣстѣ съ такими-же каплями замѣчались и микроскопическіе кристаллы, имѣвшіе болѣею частію известную форму развѣтвленій моха. Растворъ пикрино-

¹⁾ Philosoph. Transact., 1861, т. 2, стр. 422.

²⁾ Arch. f. experim. Path. u. Pharmacol., 1873, т. 1, стр. 397.

³⁾ Annal. d. Ch. et d. Ph., 1851, т. 78, стр. 15.

⁴⁾ Ibid., 1863, т. 123, стр. 71.

кислого триметиламина давалъ явственно кристаллическій остатокъ, состоявшій болѣею частію изъ трехстороннихъ кристаллическихъ пластинокъ (см. также § 29).

§ 264. Я пробовалъ, по способу, предложенному для коніина, получить изъ сторыны реакцію летучаго амидистаго вещества. Петролевая вытяжка, выпаренная съ соляной кислотой, дѣйствительно оставляла слѣды кристаллическаго остатка, который давалъ незначительную муть съ двойной солью іодистаго калия и іодистаго висмута, молибденофосфорной кислотой и іодомъ и въ водномъ растворѣ не реагировалъ съ пикриновой кислотой (см. также § 333).

§ 265. Тоже самое я получилъ при изслѣдованіи стеблей и листьевъ *бллены*. Присутствіе летучаго алкалоида, которое было довольно вѣроятно по нѣкоторымъ прежнимъ работамъ, не могло быть доказано съ положительностію (§ 213).

§ 266. Съ другой стороны я получалъ изъ *sarracina purpurea*, въ которой прежними изслѣдованіями Бёрклунда и моими ¹⁾ было доказано присутствіе летучаго амида, кристаллическій солино-кислый остатокъ, дававшій осадки съ молибденофосфорной кислотой и двойной солью іодистаго калия и іодистаго висмута, а также съ іодомъ.

§ 267. Къ сожалѣнію, я не имѣлъ въ своемъ распоряженіи ртутиліана (см. § 29, выпуску), такъ что не могъ произвести съ нимъ никакихъ опытовъ.

§ 268. Напротивъ, побуждаемый обнародованнымъ Феллетье ²⁾ открытіемъ летучаго алкалоида въ *sarsin* *apiti*, я нацѣль нужнымъ изслѣдовать это вещество по способу, употребленному для открытія коніина. 30 грм. измельченнаго въ порошокъ испанскаго перца дали съ водой, подкисленной сѣрной кислотой, вытяжку, которая изслѣдовалась, далѣе, по обыкновенному способу и, будучи кислой, отдавала въ петролевый эфиръ немного, а въ бензинъ и хлороформъ—значительное количество острой мягкой смолы, вызывавшей красноту на кожѣ и прежде называвшейся «капсициномъ». Въ амиловый алкоголь вещество это также переходило вмѣстѣ съ другимъ веществомъ, ко-

¹⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl., т. 2-й, стр. 317.

²⁾ Vjschr. f. pr. Pharm., т. 17, стр. 360.

торое съ концентрированной сѣрной кислотой и реактивомъ Фрѣде постепенно (въ теченіи 3–5 часовъ) окрашивалось въ красноватый цвѣтъ. Но изъ кислаго раствора нельзя было извлечь никакого алкалоиднаго вещества. Совершенно иное получалось въ томъ случаѣ, когда жидкость, обработанная четырьмя названными растворяющими средствами и, наконецъ, петролевымъ эфиромъ, дѣлалась щелочною и тогда уже снова обогащалась съ петролевымъ эфиромъ. При этомъ послѣдній дѣйствительно извлекалъ алкалоидъ, имѣвшій запахъ, сходный съ кониномъ и остававшійся въ незначительномъ количествѣ при выпариваніи петролеваго эфира. Если послѣдній выпаривался на часовомъ стеклышкѣ, смоченномъ соляной кислотой, то получались въ остаткѣ кристаллическія массы, которыя съ самаго начала представляли форму крестовъ или кинжаловъ, а иногда имѣли форму кубовъ или тетраэдровъ; кристаллы эти имѣли сходство съ продуктами разложенія солянокислыхъ соединеній конина и никотина. Солянокислое соединеніе алкалоида *capsici* явственно осаждается молибдено-фосфорной кислотой, двойными соединеніями іодистаго калия съ іодистымъ висмутомъ и іодистою ртутью, іодомъ въ растворѣ іодистаго калия и хлористымъ золотомъ; но въ разведенномъ растворѣ оно не осаждается хлористой платиной и дубильной кислотой. Реактивъ Фрѣде не даетъ окрашиванія. Для отличія этого алкалоида отъ конина и никотина могутъ служить именно кристаллы солянокислаго соединенія, а для отличія отъ добелина — отношеніе къ реактиву Фрѣде; отъ анилина онъ можетъ быть отличенъ по реакціи послѣдняго съ хлорной известью и съ сѣрной кислотой и хромокислымъ кали. Я не сомнѣваюсь, что свойство плодовъ *capsici* отдавать при взбалтываніи ихъ вытяжекъ, подкисленныхъ сѣрной кислотой съ петролевымъ эфиромъ, бензиномъ и т. д., острое вещество, а при взбалтываніи щелочной вытяжки съ петролевымъ эфиромъ — алкалоидную составную часть, я не сомнѣваюсь, что способность эта можетъ быть съ выгодой примѣнена съ аналитическими цѣлями, напримѣръ, къ испытанію различнаго рода водокъ и т. д. (см. § 326).

§ 269. Какъ сказано уже выше, при употребленіи указанныхъ способовъ отдѣленія можетъ быть выдѣленъ также и *анилинъ*, который, будучи также жидкимъ, можетъ дать поводъ къ смѣшенію съ никотиномъ и кониномъ. Съ послѣднимъ онъ раздѣляется

также и дѣйствіе на бѣлокъ. Между тѣмъ запахъ этихъ трехъ амидистыхъ веществъ весьма различенъ. Но и, кромѣ того, анилинъ можетъ быть легко открытъ по его реакціямъ съ хлорной известью, а также съ сѣрной кислотой и хромо-кислымъ кали. Отъ копина онъ можетъ быть, наконецъ, отличенъ по аморфному остатку отъ выпариванія съ соляной кислотой петролеваго раствора и по осаждаемости отъ хлористой платины, а отъ никотина по дѣйствию на бѣлокъ.

Анилинъ есть второй промежуточный членъ, въ который переводится матеріалъ, служащій для приготовленія анилиновыхъ красокъ. На фабрикахъ этихъ красокъ часто находятся большіе запасы этого вещества ¹⁾. Въ медицинѣ иногда употребляется самый анилинъ, но чаще его соли.

§ 270. Относительно сопоставленія находящихся въ литературѣ данныхъ объ *явленіяхъ при отравленіи анилиномъ*, какъ вслѣдствіе внутренняго его употребленія, такъ и послѣ вдыханія анилиновыхъ паровъ, я ссылаюсь на цитированную уже выше статью Бергмана, на работу Зонненкальба ²⁾ и, наконецъ, на сообщеніе Шухарта ³⁾.

Отравленія людей съ смертельнымъ исходомъ, насколько мнѣ извѣстно, до сихъ поръ не было наблюдаемо. Изъ числа явленій, замѣченныхъ при вскрытіи животныхъ, отравленныхъ анилиномъ, должно также указать на измѣненія въ легкихъ (долевая инфильтрація и т. д.) и на переполненіе кровью твердой мозговой оболочки. Желудокъ поражается, какъ кажется, болѣею частію только катарральнымъ процессомъ, кишечный же каналъ вовсе не поражается ⁴⁾.

¹⁾ Какъ сказано уже при описаніи нитробензина, послѣдній встрѣчается въ техническихъ учрежденіяхъ и въ торговлѣ болѣею частью съ примѣсью постороннихъ веществъ; тоже самое должно сказать и о приготовляемомъ изъ него анилинѣ. Очень можетъ быть, что различія, замѣченныя въ дѣйствіяхъ обѣихъ жидкостей, при опытахъ съ различными продажными сортами, зависѣли отъ болѣе или менѣе чистоты матеріала и, кромѣ того, можетъ быть, что нѣкоторыя изъ этихъ примѣсей несравненно болѣе ядовиты, нежели чистый нитробензинъ или чистый анилинъ.

²⁾ Das Anilin und die Anilinfarben in toxicol. und medico-polizeil. Bezieh., Лейпцигъ, 1861.

³⁾ Virchow's Arch. f. path. Anat., т. 20, стр. 446.

⁴⁾ О дѣйствіи метилаанилина, этилаанилина и амилаанилина находится работа въ Compt. rend., т. 66, стр. 1131.

Поступленіе анилина въ кровь должно происходить легче, чѣмъ при нитробензинѣ, уже вслѣдствіе сильной палюности анилина образовывать соли, растворимыя въ водѣ. Нѣкоторые изъ изслѣдователей, занимавшихся этимъ предметомъ, говорятъ о сильномъ запахѣ анилина въ мочѣ ¹⁾ отравленныхъ животныхъ.

Ни створаживающее, ни препятствующее створаживанію бѣлковъ дѣйствіе анилина, которымъ хотѣли объяснить припадки отравленія (Зоннепальбъ, Оливье и Бергеронъ), не могли быть до сихъ поръ доказаны несомнѣнно. Летеби (1. с.) и Терибѣль полагали, что анилинъ отчасти окисляется на поверхности тѣла. Первый думаетъ, что этимъ можетъ быть объяснено пурпурово-красное окрашиваніе, замѣченное имъ на губахъ, на ногтяхъ ручныхъ пальцевъ и т. д. Хотя Бергманнъ и не принимаетъ этого мнѣнія, но я долженъ признаться, что могу объяснить себѣ фіолетовое окрашиваніе ногтей и волосъ, замѣченное мною у рабочихъ анилиновыхъ фабрикъ, и, далѣе, фіолетово-красный цвѣтъ, которымъ, по моимъ наблюденіямъ, окрашивается потъ, — по крайней мѣрѣ нѣкоторыхъ лицъ, занимающихся на анилиновыхъ фабрикахъ, — только допущеніемъ частнаго окисленія анилина въ тѣлѣ. Я полагаю, что при этомъ должно дѣлать различіе между пропитываніемъ отдѣльныхъ частей тѣла пигментомъ, дѣйствительно происшедшимъ отъ анилина, и ціанотическимъ окрашиваніемъ кожи, происшедшимъ отъ венознаго застоя, — явленія, которыя, понятво, могутъ встрѣтиться на одномъ и томъ-же субъектѣ.

§271. *Отдѣленіе анилина* и часто сопровождающихъ его оснований — толуидина и псѣйдотолуидина — можетъ быть произведено тѣмъ, что изслѣдуемый объектъ съ прибавленіемъ калиннаго щелока до явственнаго щелочной реакціи подвергается перегонкѣ на водяной банѣ изъ хлористаго кальція. Такъ какъ при перегонкѣ объекта, подкисленнаго сѣрной кислотой, нельзя опасаться перехода анилина въ дестиллятъ, то изслѣдованіе на анилинъ можетъ быть произведено въ остаткѣ отъ перегонки порціи, изслѣдованной на нитробензинъ, послѣ того какъ она будетъ

¹⁾ Если этотъ запахъ дѣйствительно происходитъ отъ анилина, то моча или съ самаго начала должна имѣть щелочную реакцію или же должна подвергнуться предварительному щелочному броженію. Кроме того, Боате старшаго наблюденія Вѣлера и Фреривса, а также и Фридендѣра (*Nonnulla de experimento pharmacologico*, Dograti, 1852, стр. 38) находятся въ противорѣчіи съ только-что приведеннымъ фактомъ.

разбавлена водой и пересыщена HCl кал. Летеби совѣтуетъ извлекать остатокъ отъ перегонки крѣпкимъ спиртомъ (90%), осаждавъ изъ этой настойки постороннія вещества свинцовымъ уксусомъ, а избытокъ послѣднѣго удалять HNO_3 натромъ. Затѣмъ онъ выпариваетъ жидкость до небольшого объема и полученный остатокъ подвергаетъ перегонкѣ съ HCl кал. Вообще при этомъ изслѣдованіи должно держаться тѣхъ же правилъ, какія мы изложили уже для амміака и его производныхъ.

Въ водномъ дистиллатѣ, полученномъ вышеописаннымъ образомъ, анилинъ, толуидинъ и т. д., если они находятся въ болѣе значительныхъ количествахъ, собираются въ видѣ маслянистыхъ капель, плавающихъ на поверхности водной жидкости. Небольшія же количества могутъ растворяться въ водѣ. Взбалтываніе съ эфиромъ или, еще лучше, съ нитролевымъ эфиромъ, предложенное для извлеченія нитробензина, доставляетъ какъ растворенный, такъ и нерастворенный анилинъ (толуидинъ и т. д.). Впрочемъ, я предпочитаю способъ, служащій для одновременнаго выдѣленія всѣхъ извѣстныхъ летучихъ растительныхъ алкалоидовъ.

§ 272. Анилинъ остается послѣ выпариванія эфирнаго его раствора въ видѣ безцвѣтной, чаще желтоватой или буроватой, маслянистой массы, непріятно пахнущей и сильно преломляющей свѣтъ. Въ водѣ онъ трудно растворимъ, съ алкоholesъ, эфиромъ, летучими и жирными маслами смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ. Онъ кипитъ при температурѣ около 182°C . Чистый анилинъ не дѣйствуетъ ни на красную, ни на синюю лакмусовую бумагу. Съ щелочными органическими и неорганическими кислотами онъ соединяется, давая правильныя соли, которыя болѣею частью безцвѣтны. Изъ растворовъ окиси цинка, закиси и окиси желѣза и глинозема онъ выдѣляетъ водныя окиси этихъ металловъ. На воздухѣ онъ скоро окрашивается сначала въ желтый, затѣмъ въ красный и бурый цвѣтъ, при чемъ наконецъ переходитъ въ смообразное вещество. Въ присутствіи какой-либо кислоты онъ окрашиваетъ сосновое дерево въ желтый цвѣтъ.

Водный ¹⁾ растворъ чистаго анилина и его солей становится отъ прибавленія нѣсколькихъ капель раствора хлорной извести (или другой растворимой соли хлорноватистой кислоты—хлорноватистокислаго натра и т. д., а также смѣси соляной кислоты и бертолетовой соли) синимъ или фіолетово-синимъ. Предѣлъ чувствительности находится при разведеніи 1:26000. Избытка реактива должно избѣгать. Названный цвѣтъ постепенно переходитъ въ грязновато-красный. Кислоты измѣняютъ его въ розо-

¹⁾ Но не эфирный. Алкогольный растворъ становится только блѣднокраснымъ.

вокрасный. Бромовая вода выделяетъ, по Ландо, анилинъ изъ растворовъ, крѣпостью 1:69000, въ видѣ мисокраснаго осадка (толуидинъ выделяется изъ болѣе концентрированныхъ растворовъ въ видѣ желтаго осадка, переходящаго позднѣе въ красноватый).

Анилинъ, растворенный въ небольшомъ количествѣ сѣрной кислоты и помѣщенный на платиновую пластинку, соединенную съ положительнымъ полюсомъ батареи Гровэ (тогда какъ платиновая проволока, погружаемая въ жидкость, представляетъ отрицательный полюсъ), принимаетъ бронзовый, синій или—при очень маломъ количествѣ анилина,—блѣдно-красный цвѣтъ. Въ то время, какъ способъ съ хлорной известью можетъ указать присутствіе приблизительно 0,0006 грм. анилина, послѣдняя реакція открываетъ, по Летеби, 0,00003 грм.

Въ алкогольномъ растворѣ анилина сулема производитъ бѣлый кристаллическій (или вскорѣ кристаллизующійся) осадокъ.

Хлористое золото и хлористая платина даютъ: первое—красновато-бурый, а вторая—номеранцово-желтый кристаллическіе осадки, изъ которыхъ послѣдній трудно растворимъ въ спиртѣ, а также въ смѣси спирта и эфира. Хлористый палладій даетъ тоже номеранцово-желтый осадокъ.

Пикриновая кислота даетъ лимонно-желтый осадокъ, растворимый въ кипящемъ алкоголѣ и снова выделяющійся при охлажденіи въ кристаллическомъ видѣ (см. также § 255).

§ 273. Если анилинъ долженъ быть открытъ при отравленіи, то болѣею частью является трудно разрѣшимымъ вопросъ, поступилъ ли онъ въ объектъ въ свободномъ состояніи или въ видѣ соли. Вопросъ этотъ важенъ уже и потому, что соли его болѣею частью гораздо менѣе ядовиты, чѣмъ свободный анилинъ. Кромѣ того, какъ уже сказано, недолично совершенно терять изъ виду упомянутыхъ уже въ § 57 отношеній анилина къ нитробензину.

При отравленіи анилиномъ весьма важно также опредѣлить, былъ ли препаратъ чистъ или содержалъ примѣси толуидина, метатолуидина и псѣйдотолуидина. Выше уже упомянуто, что всѣ эти основанія выделяются вмѣстѣ. При этомъ является необходимость знать реакціи, посредствомъ которыхъ чистый препаратъ можетъ быть отличенъ отъ нечистаго. Обращаясь къ разсмотрѣнію этого вопроса, я преимущественно буду придержи-

ваться наблюдений Розенштиля. Прежде всего и здѣсь производится проба съ хлорной известью (на 1 грм. анилина—около 5 куб. сант. раствора съ уд. в. 1,055). При взбалтываніи жидкости съ эвиромъ послѣдній не получаетъ синяго окрашиванія, но онъ извлекаетъ бурые смолистые продукты разложенія, которыми затемняется синее окрашиваніе раствора или, по крайней мѣрѣ, оно можетъ дѣлаться пеленымъ. Чистый псѣйдотолуидинъ, обработанный такимъ-же образомъ хлорной известью, становится желтымъ, и желтое вещество при взбалтываніи съ эвиромъ *переходитъ въ послѣдній*. При взбалтываніи же матово желтаго эвира съ подкисленной водой послѣдняя окрашивается великолѣпнымъ фіолетово-краснымъ цвѣтомъ. Толуидинъ при обоихъ опытахъ даетъ отрицательные результаты. Если имѣемъ смѣсь анилина и псѣйдотолуидина, то съ ней поступаютъ также, какъ и при опытѣ съ чистымъ анидиномъ. Синяя водная жидкость взбалтывается съ эвиромъ, который чрезъ нѣкоторое время отдѣляется. Если смѣсь дѣйствительно содержитъ псѣйдотолуидинъ, то при обработкѣ эвира подкисленной водой получается вышеописанное фіолетово красное окрашиваніе, свойственное продукту его окисленія.

Анилинъ и псѣйдотолуидинъ, будучи растворены въ сѣрной кислотѣ и обработаны перекисью марганца, хромокислымъ кали и т. д., получаютъ великолѣпный синій цвѣтъ. Чистый толуидинъ не даетъ такого окрашиванія. По изслѣдованіямъ Розенштиля, лучшая концентрація сѣрной кислоты для этихъ опытовъ есть двойной гидратъ $\text{SH}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Однако, я убѣдился, что и смѣси, болѣе богатые водою, пригодны еще для появленія реакціи. Тогда какъ обыкновенный гидратъ (моногидратъ) сѣрной кислоты не даетъ при анилинѣ удовлетворительнаго окрашиванія, послѣднее наступаетъ при смѣшиваніи SO_3H_2 съ 1, 2, 3 и 5 эквивалентами H_2O .

Какъ извѣстно, много было говорено о томъ, что реакція анилина съ сѣрной кислотой и хромокислымъ кали можетъ дать поводъ къ смѣшенію съ стрихниномъ. Я не могу раздѣлять этого опасенія; не говоря уже объ остальныхъ различіяхъ, замѣчу только, что по моимъ опытамъ разведеніе сѣрной кислоты, при которомъ обнаруживается реакція стрихнина, соответствуетъ одному эквиваленту SO_3H_2 съ четырьмя эквивалентами H_2O .

Употребляя смѣсь $\text{SO}_3\text{H}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, я не замѣчалъ уже реакціи. Кромѣ того, должно замѣтить, что въ сѣрновисломъ растворѣ чистаго стрихнина даже малѣйшія количества хромовислаго кали даютъ *моментально* характеристическое окрашиваніе, тогда какъ въ соотвѣтственномъ растворѣ анилина реакція происходитъ только отъ прибавленія значительныхъ количествъ окисляющаго средства и притомъ постепенно (въ теченіи одной и до нѣсколькихъ минутъ). Съ другой стороны красивое и чисто *синее* (цвѣта берлинской лазури) окрашиваніе анилина держится долго, даже въ теченіи нѣсколькихъ часовъ, безъ измѣненія, тогда какъ болѣе *фіолетовосинее* окрашиваніе стрихнина очень скоро уступаетъ мѣсто фіолетовокрасному и затѣмъ красному цвѣту. Отъ прибавленія 2—3 объемовъ воды синій растворъ анилиновой краски становится фіолетовымъ и затѣмъ быстро переходитъ въ вишневокрасный, который также недолго остается безъ измѣненія. Синефіолетовая окраска стрихнина при такихъ-же условіяхъ быстро обезцвѣчивается, и смѣсь сохраняетъ только блѣдный желтоватый цвѣтъ.

Холодный растворъ чистаго толуидина въ гидратъ сѣрной кислоты, даже и при незначительныхъ количествахъ основанія, становится отъ прибавленія ничтожно-малаго количества *чистой* азотной кислоты яркосинимъ; по прошествіи одной минуты—фіолетовымъ и затѣмъ—краснымъ. *Чистый* анилинъ и псѣйдотолуидинъ при томъ-же условіи *не* окрашиваются, или же окрашиваніе наступаетъ при одновременномъ присутствіи слѣдовъ какого-либо хлористаго соединенія или какой-либо хлорноватокислой соли. Этими свойствами три названныя основанія также отличаются, по моимъ изслѣдованіямъ, отъ стрихнина, который при подобныхъ условіяхъ не окрашивается. Смѣси толуидина съ небольшимъ количествомъ анилина или псѣйдотолуидина окрашиваются сѣрной кислотой съ примѣсью чистой азотной въ кровавокрасный цвѣтъ, доходящій до фіолетовосиняго. Какъ извѣстно, Браунъ нѣсколько лѣтъ назадъ основалъ на этой реакціи способъ открытія небольшихъ количествъ азотной кислоты и ея солей. Онъ смѣшиваетъ водный растворъ, изслѣдуемый на означенныя вещества, съ небольшимъ количествомъ сѣрновислаго раствора анилина и прибавляетъ въ послѣднему чистой концентрированной сѣрной кислоты. Въ мѣстѣ соприкосновенія тотчасъ

появляется фиолетовое или красное окрашивание, вскоре переходящее въ оранжевое. Для этой цѣли долженъ быть непременно взятъ продажный, т. е., нечистый анилинъ. Впрочемъ, азотистая кислота и, какъ показали въ недавнее время Бёттхеръ¹⁾, хлорноватая кислота и ея соли также даютъ при подобныхъ условіяхъ реакцію, соответствующую реакціи азотной кислоты. Если при опытѣ съ азотной кислотой вмѣсто раствора анилина взять растворъ стрихнина, то, какъ я замѣтилъ, послѣ прилитія сѣрной кислоты, въ мѣстѣ соприкосновенія или совѣсть не появляется окрашивания или только крайне слабое, желтоватое. Напротивъ, окрашивание появляется при бруданѣ.

Метатолуидинъ даетъ весьма трудно растворимыя соли съ кислотами азотной и соляной.

§ 274. Какъ *corpus delicti*, можетъ быть представлена порція анилина, остающаяся при выпариваніи эфирнаго раствора.

Кольхицинъ.

§ 275. Представляетъ дѣйствующее вещество *клубней и съмянъ безвременника* (отъ *colchicum autumnale* L.), которые употребляются въ медицинѣ (*vinum, acetum colchicis, tinctura colchici tuberosum* etc.). Въ образованіяхъ, называемыхъ *Hermodactylen*, я не нашелъ *кольхицина*.

Отравленіе нѣсколькихъ лицъ виномъ безвременника произошло нѣсколько лѣтъ назадъ въ Берлипѣ. Описаніе замѣченныхъ при этомъ припадковъ см. въ *Arch. für Pharmacie*, т. 131, стр. 1²⁾. У животныхъ, отравленныхъ *кольхициномъ*, замѣчаются мѣстныя измѣненія, сходныя съ измѣненіями при аконитизмѣ и т. д. Всасываніе происходитъ медленно, довольно значительная часть остается въ кишечномъ каналѣ и удаляется съ каловыми массами. Ядъ, поступившій въ кровь, выдѣляется отчасти съ мочою. Такъ какъ дѣйствіе *кольхицина* обнаруживается медленно, то часто послѣ смерти его уже не находятъ въ желудкѣ, крови и печени. Изслѣдованіе толстой кишки, кала,

¹⁾ Neues Repert. f. Pharm., т. 17, стр. 570.

²⁾ Свѣденія о другихъ отравленіяхъ находятся въ токсикологіи Гусекина и въ особенности въ вышедшемъ недавно дополненіи къ послѣдней, Берлипъ, Реймеръ, 1866.

мочи и почек большею частью даетъ положительные результаты ¹⁾).

§ 276. Кольхицинъ переходитъ отчасти уже изъ кислаго воднаго раствора въ бензинъ, эфиръ, хлороформъ и амиловый алкоголь (но не въ петролевый эфиръ) и, следовательно, сходенъ въ этомъ отношеніи съ кофеиномъ и т. д. Однако, извлеченіе его, — по крайней мѣрѣ, нѣкоторыми изъ этихъ веществъ (напримѣръ, эфиромъ), — по видимому, не достигается вполне. Хотя переходъ изъ кислой жидкости въ амиловый алкоголь или хлороформъ совершается легче, чѣмъ въ бензинъ, тѣмъ не менѣе я сѣбѣую употреблять послѣдній, такъ какъ онъ менѣе извлекаетъ постороннихъ веществъ. Въ томъ случаѣ, если требуется болѣе сильное растворяющее средство, берутъ хлороформъ. Нѣкоторые постороннія вещества могутъ быть предварительно удалены избалтываніемъ съ петролевымъ эфиромъ. При выпариваніи соответственныхъ растворовъ кольхицинъ остается въ видѣ *желтоватой* аморфной массы. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ можно прямо пользоваться этимъ остаткомъ для необходимыхъ реакцій распознаванія.

§ 277. При упомянутомъ выше берлинскомъ случаѣ отравленія Виттштокъ употребилъ слѣдующій способъ для *отдѣленія яда*. Содержимое желудка было смѣшано съ большимъ количествомъ алкоголя и нѣсколькими каплями соляной кислоты; жидкость хорошо избалтывалась, затѣмъ процѣживалась, и фильтратъ выпаривался при 37,5° Ц. до густоты сиропа. Остатокъ отъ выпариванія растворялся въ перегнанной водѣ, и растворъ отфильтровывался отъ выдѣлившагося жира и т. д. Фильтратъ осторожно выпаривался. Изъ полученнаго остатка постороннія вещества отдѣлялись прибавленіемъ алкоголя и фильтраціей, послѣ чего жидкость снова сгущалась до консистенціи сиропа. Сиропообразная жидкость смѣшивалась съ перегнанной водой, фильтровалась и выпаривалась до остатка въ 30 грм.; затѣмъ къ ней прибавлялось 2 грм. жженой магнезии и 90 грм. эфира. Послѣ достаточнаго дѣйствія эфира послѣдній снова удалялся, а оставшаяся жидкость свободно испарялась на воздухѣ. Получен-

¹⁾ См. Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 79; Speyer, Beitr. z. ger. Chem., Nachweis d. Colchicins, Диссерт., Дерптъ, 1870.

ный остатокъ еще разъ растворялся въ водѣ; растворъ алкалоида отфильтровывался отъ нерастворившихся жировъ, и фильтратъ выпаривался. Полученный при этомъ остатокъ давалъ важнѣйшія реакціи на колыхицинъ съ дубильной кислотой, хлористой платиной, настойкой іода и т. д.

Шахтъ при такихъ-же условіяхъ получилъ алкалоидъ изъ настойки сѣмянъ безвременника по способу Стаса и при томъ въ видѣ желтаго лакообразнаго остатка, обладавшаго характеристическими свойствами колыхицина (но, конечно, съ большою потерей вещества).

§ 278. Изъ свойствъ колыхицина должно указать на слѣдующія:

При выпариваніи алкогольнаго или эфирнаго раствора онъ получается большею частью въ видѣ желтоватой смолистой массы, а изъ спирта, содержащаго много воды, выделяется въ видѣ небольшихъ микроскопическихъ вѣлъ. При 130° онъ размягчается, при 140°—плавится, не отдавая воды, въ бурую массу, получающую по охлажденію видѣ стекла. Въ водѣ онъ растворяется медленно, но при всякой концентраціи даетъ нейтральный растворъ; легко растворяется въ винномъ спиртѣ. Чистый колыхицинъ, по Гюблеру, нерастворимъ въ эфирѣ, но, по Гейгеру и Гессе, легко растворяется ¹⁾. По моимъ наблюденіямъ онъ, какъ уже сказано, растворяется также въ бензинѣ, амиловомъ алкоголѣ и хлороформѣ, но не растворяется въ петролевомъ эфирѣ. Разведенныя кислоты и щелочи растворяютъ колыхицинъ; растворы болѣе или менѣе быстро окрашиваются въ яркожелтый цвѣтъ, при чемъ происходитъ разложеніе. При кипяченіи съ разведенными кислотами, а также и при долговременномъ дѣйствіи баритовой воды въ запаянныхъ стеклянныхъ трубкахъ образуется колыхиценъ ²⁾. Концентрированный калийный щелокъ даетъ при нагреваніи бурое смолистое вещество.

Характеристическія реакціи колыхицина были уже сообщены въ главѣ о реакціяхъ всей группы. Особеннаго вниманія заслуживаютъ отношенія его къ дымящейся ³⁾ азотной кислотѣ и той-же кислотѣ, свободной отъ азотистой, далѣе, къ сѣрной кислотѣ и Эрммановскому реактиву.

¹⁾ Изъ этого и другихъ противорѣчій видно, что Гюблеръ, чья работа напечатана недавно (см. *Pharm. Zeitung f. Russl.*, Jahrg. 4, стр. 245), имѣлъ дѣло съ совершенно другимъ веществомъ, чѣмъ авторы, прежде него занимавшіеся тѣмъ же предметомъ (*Гейгеръ и Гессе, Annal. de Pharm.*, т. 7, стр. 274. — *Вальцъ, Neues Jahrb. f. Pharm.*, т. 16, стр. 1 и др.).

²⁾ Нѣкоторые утверждаютъ, что колыхиценъ находится готовымъ въ безвременникѣ; Гюблеръ оспариваетъ это.

³⁾ Колыхиценъ также окрашивается этимъ реактивомъ въ темнофіолетовый цвѣтъ, поздиѣ переходящій въ желтый.

Желтое окрашивание съ гидратомъ сѣрной кислоты явственно наступаетъ еще при $\frac{1}{20}$ мгрм. Двойной гидратъ сѣрной кислоты даетъ желтое окрашивание еще при 0,1 мгрм., тройной гидратъ при $\frac{1}{6}$ мгрм. и четверной гидратъ при $1\frac{1}{2}$ мгрм.

Цвѣтовая реакція съ азотной кислотой, уд. в. 1,4, явственно замѣчалась еще при $\frac{1}{6}$ мгрм. (приблизительно, въ теченіи 8 минутъ); при 0,1 мгрм. она замѣчалась въ видѣ слѣдовъ. Дымящаяся азотная кислота давала слабую реакцію уже при $\frac{1}{6}$ мгрм. и не давала никакой реакціи при $\frac{3}{20}$ мгрм.; точно также и при значительныхъ количествахъ кольхицина продолжительность реакціи не была столь велика, какъ при употребленіи кислоты уд. в. 1,4. Кислота съ уд. в. 1,3 также не давала столь удовлетворительной реакціи, какъ при уд. в. 1,4. Пожелтѣвшій растворъ въ азотной кислотѣ окрашивается съ жѣднымъ кали въ красный цвѣтъ (Струве).

При обработкѣ порцій кольхицина, растворенныхъ въ $\frac{1}{2}$ куб. сант. гидрата сѣрной кислоты, послѣ 24 часового стоянія подъ стеклиннымъ колоколомъ каплей азотной кислоты, имѣвшей уд. в. не менѣе, какъ 1,3, жидкость тотчасъ-же получала зеленый цвѣтъ, затѣмъ становилась синей, фіолетовой и, наконецъ, блѣдно-желтой. При 0,1 мгрм. реакція была явственно замѣтна. Впрочемъ, нѣтъ надобности оставлять жидкость стоять съ сѣрной кислотой на столь продолжительное время.

Дубильная кислота осаждаетъ еще $\frac{1}{6}$ мгрм. кольхицина въ растворахъ, крѣпостью 1 : 2500. Осадокъ легко растворимъ въ уксусной кислотѣ.

Хлористое золото осаждаетъ 0,5 мгрм. въ растворахъ 1 : 1000.

Хлористая платина не даетъ осадка, даже въ растворахъ 1 : 125.

Іодъ въ растворахъ іодистаго калия давалъ еще осадки при разведеніи 1 : 2500 и въ видѣ слѣдовъ даже при 3 : 10000.

Двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута очень явственно осаждаетъ $\frac{3}{20}$ мгрм. при разведеніи 3 : 10000.

Молибдено фосфорная кислота осаждала еще $\frac{3}{20}$ мгрм. также при разведеніи 3 : 10000. Осадокъ относится къ азотной кислотѣ также, какъ и чистый кольхицинъ (Струве).

Двойная соль іодистаго калия съ іодистымъ кадміемъ и іодистой ртутью, сулема, пикриновая кислота и желѣзисто-ціанистый калий или совсѣмъ не даютъ осадковъ или только въ очень концентрированныхъ или сильно кислыхъ растворахъ ¹⁾).

Хлорная вода производитъ въ водныхъ растворахъ колюхицина желтый осадокъ, растворяющійся въ амміакѣ съ оранжевымъ окрашиваніемъ. 6% растворъ карболовой кислоты производитъ, по Гагеру, бѣлый осадокъ, растворимый въ кислотахъ.

Дозы въ 4 мгрм. мало дѣйствовали на лягушку (rana temporaria зимою 1869-1870 гг.) при подкожномъ употребленіи; 10 мгрм. производили смерть только въ теченіи 18 часовъ и безъ характеристическихъ признаковъ. Жолѣ наблюдали послѣ 1—5 снтгрм., растворенныхъ въ четверномъ по вѣсу количествѣ воды, столбнякъ, сопровождавшійся фибриллярными сокращеніями мышцъ. Можетъ быть, что на маленькихъ млекопитающихъ животныхъ и на птицахъ могутъ быть получены болѣе удовлетворительные результаты.

§ 279. *Колюхицинъ* можетъ быть отличенъ отъ кофеина, кубебина, вератрина, дельфинина и т. д. уже по своему цвѣту, а также по отношенію къ хлорной водѣ и амміаку и къ дымящейся азотной кислотѣ. Свѣденій, имѣющихся въ настоящее время объ этомъ веществѣ, недостаточно для того, чтобы дать указанія для отдѣленія его отъ названныхъ алкалоидовъ.

Соланинъ.

§ 280. Ядовитая составная часть *картофельныхъ ростковъ*, находящаяся также въ плодахъ чернаго паслена (*solanum nigrum* L.) и въ частяхъ другихъ видовъ паслена (напримѣръ, *s. lycopersicum*). О химической природѣ этого вещества существуютъ различныя мнѣнія. Тогда какъ часть химиковъ примыкаетъ къ мнѣнію О. Гмелина, что соланинъ не содержитъ азота и, слѣдовательно, не есть алкалоидъ, другая часть и во главѣ ихъ Цвенгеръ твердо придерживаются того взгляда, что вещество это содержитъ, хотя и незначительное, количество азота. Цвенгеръ разлагалъ соланинъ на сахаристое вещество и сола-

¹⁾ Растворы колюхицина въ водѣ разлагаются, по Струве, подъ вліяніемъ дневнаго свѣта довольно быстро, такъ что не даютъ уже никакихъ реакцій на алкалоидъ.

нидинъ (по его мнѣнію, также содержащій азотъ). Хотя и это обстоятельство можетъ служить къ отрицанію алкалоидныхъ свойствъ соланина и къ отнесенію его въ группу глюкозидовъ, но можно также допустить, что алкалоидное вещество есть въ тоже время и глюкозидъ.

Такъ какъ только въ томъ періодѣ, въ которомъ картофель прорастаетъ, и преимущественно въ самыхъ росткахъ находится такое количество соланина, какое необходимо для оказанія вреднаго вліянія на человѣка и животныхъ ¹⁾, то становится понятнымъ, почему отравленія этимъ веществомъ наблюдаются рѣдко. Во всякомъ случаѣ о дѣйствіи его нѣтъ еще удовлетворительныхъ изслѣдованій ²⁾. Тѣмъ болѣе заслуживаетъ вниманія, что нѣкоторые животные, по видимому, нечувствительны къ соланину; и потому въ томъ случаѣ, когда въ содержимомъ желудка какого-либо домашнего животнаго можетъ быть найденъ соланинъ, нельзя еще прямо заключать объ отравленіи этимъ веществомъ.

§ 281. По отношенію къ *химическому отдѣленію* соланина должно въ особенности указать на легкость, съ кѣторою это вещество разлагается разведенными и концентрированными кислотами. Уже холодныя разведенныя кислоты, сѣрная или соляная медленно разлагаютъ его на сахаръ и соланидинъ ³⁾, холодная же концентрированная соляная кислота даетъ соланидинъ. Кипяченіе съ разведенными щелочами переносится соланиномъ безъ разложенія. Кромѣ того, соланинъ можно считать легко растворимымъ въ большей части очень разведенныхъ кислотъ (слѣдовательно, растворимы и соли его), тогда какъ свободныя алкалоиды должны быть названы почти нераствори-

¹⁾ Въ сладкогорькомъ пасленѣ (*S. dulcamara* L.) и въ стебляхъ этого растенія, употребляемыхъ, какъ лѣкарство (*stip. dulcamarae*), содержаніе соланина, если вообще не подлежитъ сомнѣнію, то во всякомъ случаѣ такъ ничтожно, что едва ли заслуживаетъ вниманія съ занимающей насъ точки зрѣнія. О дулькамаринѣ, находящемся въ сладкогорькомъ пасленѣ, я не могъ собрать никакихъ наблюденій. Здѣсь я могу сказать только то, что изъ амміачной вытяжки сладкогорькаго паслена, посредствомъ амилловаго алкоголя, (но не бензина и петроленова эвара) можетъ быть получено алкалоидное вещество, которое снова выдѣляется изъ своихъ растворовъ обыкновенными осаждающими средствами и даетъ съ реактивомъ Фрѣде желтый растворъ, переходящій въ красный.

²⁾ См. объ этомъ у Гусеманна и др.

³⁾ См. *Кроманиера* въ *Arch. d. nordd. Apothekervereins.*, т. 104, стр. 113.

мымъ въ водѣ. Хотя при извлеченіи соланина изъ ростковъ картофеля иѣтъ надобности вымачивать ихъ прежде всего въ подкисленной водѣ, такъ какъ сокъ ихъ самъ по себѣ имѣетъ кислую реакцію, но при судебно-химическомъ изслѣдованіи объектовъ, имѣющихъ нейтральную или щелочную реакцію, нельзя избѣжать непродолжительнаго вымачиванія ¹⁾ водою съ прибавленіемъ такого количества кислоты, чтобы появилась явственно кислая реакція, и необходимо даже повторять такое вымачиваніе еще 1 или 2 раза. Во всякомъ случаѣ кислота должна находиться въ возможно наименьшемъ избыткѣ, равно какъ должно избѣгать высокой температуры и слишкомъ продолжительнаго вымачиванія. Водная вытяжка, объемъ которой не долженъ быть слишкомъ великъ, нейтрализуется известью (или, лучше, магнезійей), сгущается до незначительнаго объема и по охлажденіи фильтруется; остатокъ на фильтрѣ кипятится съ алкоголемъ и профильтровывается въ кипящемъ состояніи. Если въ объектѣ находится значительное количество алкалоидовъ, то спиртная вытяжка, при охлажденіи, застываетъ въ видѣ студня. Тонкій амилловый алкоголь, по моимъ наблюденіямъ, также извлекаетъ соланинъ въ видѣ совершенно жидкаго раствора, который, однако, при охлажденіи, становится на столько студенистымъ, что при разведеніи раствора, по крайпей мѣрѣ въ 1—2000, сосудъ со студнемъ можетъ быть безпрепятственно опрокинутъ. Изъ менѣе концентрированныхъ растворовъ въ обыкновенномъ спиртѣ, равно какъ и въ амилловомъ alcoholѣ, соланинъ иногда выдѣляется при медленномъ охлажденіи въ видѣ явственныхъ кристаллическихъ илъ. Я придаю особенное значеніе этому своеобразному отношенію соланина къ этиловому и амилловому алкоголю, такъ какъ оно не встрѣчается въ столь выраженной формѣ ни при одномъ изъ ядовъ, относящихся къ этому классу ²⁾. Со-

¹⁾ За исключеніемъ того случая, когда объектъ съ самаго начала высушивается съ прибавленіемъ магнезіи, и затѣмъ сухой остатокъ извлекается кипящимъ спиртомъ. При этомъ способѣ применяется, конечно, очень много постороннихъ веществъ.

²⁾ Кастенискій (I. c.) обращаетъ вниманіе также на то, что растворъ соланина въ водѣ очень скоро становится студенистымъ, если обработать его избыткомъ амміака, небольшимъ количествомъ азотнокислой окиси серебра и ѣдкимъ натромъ, и при томъ всѣ названныя вещества должны быть взяты въ такомъ количествѣ, чтобы отъ прибавленія ихъ въ началѣ не появилось никакого осадка.

лапидинъ также обладаетъ этимъ свойствомъ, и потому явленіе это наблюдается и тогда, когда весь соляникъ или часть его разложится подъ вліяніемъ разведенныхъ кислотъ (кислый желудочный сокъ долженъ быть также отнесенъ къ числу веществъ, которыя могутъ разлагать соляникъ на соланидинъ и сахаръ).

И убѣдился, что кислый растворъ соляника въ разведенной сѣрной кислотѣ, при взбалтываніи съ бензиномъ, отдаетъ послѣднему едва лишь слѣды алкалоида (можетъ быть, эти слѣды представляли образовавшійся уже соланидинъ, который, судя по опытамъ Кроммайера, растворимъ въ бензинѣ. Гельвиѣ также нашелъ, что чистый соляникъ совершенно нерастворимъ въ бензинѣ). Изъ воднаго раствора, пересыщеннаго амміакомъ, соляникъ также не переходитъ въ бензинъ, онъ не переходитъ также ни изъ кислыхъ, ни изъ щелочныхъ растворовъ ни въ хлороформъ, ни въ петролевый эфиръ. Эфиръ (сѣрный) извлекаетъ изъ щелочнаго раствора небольшія количества (соланидина?). *Напротивъ, соланинъ извлекается изъ щелочнаго раствора горячимъ амиловымъ алкоголемъ.* Изъ этого видно, что, употребляя отдѣлительные способы, указанные для многихъ алкалоидовъ, нельзя опасаться смѣшенія съ соланиномъ.

§ 282. Только при видоизмѣненіи этого способа, предложенномъ для морфина, соланинъ изолируется такимъ-же образомъ, какъ и морфинъ ¹⁾). При столь разнообразномъ отношеніи обоихъ алкалоидовъ, представляемыхъ растворами ихъ въ алкоголь и амиловомъ алкоголѣ, и даѣе при ихъ различныхъ реакціяхъ съ описанными выше реактивами группы, смѣшеніе обоихъ алкалоидовъ почти невозможно. Соланинъ сходенъ съ морфиномъ въ томъ отношеніи, что нерастворимъ въ эфирѣ, но въ тоже время обладаетъ характерною особенностью, именно способностью легко переходить въ соланидинъ. *Соланидинъ, происходящій при обработкѣ умѣренни-концентрированной соляной кислотой, легко растворимъ въ эфирѣ, тогда какъ солянокислый морфинъ, происходящій изъ морфина при выпариваніи съ той-же кислотой, нерастворимъ въ эфирѣ.*

¹⁾ Въ томъ, что это дѣйствительно такъ, я могъ въ недавнее время убѣдиться при изслѣдованіи содержимаго желудка свиньи, умершей отъ неизвѣстныхъ причинъ. Продѣлавъ весь почти анализъ въ порядкѣ, изложенномъ въ § 161 и не найдя никакого алкалоида, я получалъ, наконецъ, съ амиловымъ алкоголемъ алкалоидный остатокъ, который и призналъ за соланинъ.

Въ окончательномъ превращеніи соланина въ соланидинъ убѣждаются растворимостью соланидина въ эфиръ и нерастворимостью его въ концентрированной соляной кислотѣ (которая, впрочемъ, трудно растворяетъ и солянокислый морфинъ). Второй продуктъ расщепленія соланина — сахаръ — тоже можетъ служить подтвержденіемъ вѣроятнаго присутствія алкалоида, если присутствіе его доказывается возстановляющимъ дѣйствіемъ на щелочной растворъ мѣди и т. д.

§ 283. *Соланинъ*¹⁾, какъ это видно уже отчасти изъ вышесказаннаго, получается, при выпариваніи его растворовъ, частью въ аморфномъ состояніи, а частью въ кристаллическомъ и притомъ въ послѣднемъ случаѣ въ видѣ длинныхъ нѣскообразныхъ или волосообразныхъ кристалловъ. Онъ плавится при 235° Ц. О томъ, что онъ, по Гельвигу, легко можетъ возгорѣться, было уже сказано ранѣе; объ отношеніяхъ къ водѣ, алкоголю, эфиру, амиловому алкоголю, бензину, нитролеву эфиру, хлороформу и разведеннымъ кислотамъ также было упомянуто выше, равно какъ и о томъ, что онъ осаждается (въ водѣ студия) изъ водныхъ растворовъ его солей известию, магнезіей, амміакомъ, гидратами щелочей и т. д. Вкусъ соланина горькій, нѣсколько жгучій, реакція слабо щелочная; соли его растворимы въ водѣ, непостоянны (при нагреваніи онѣ болѣею частью выделяютъ соланинъ), вѣютъ кислую реакцію и растворяются въ алкоголь легко, въ эфиръ же трудно.

По Кларусу, соланинъ окрашивается съ концентрированной сѣрной кислотой и хромокислымъ кали сначала въ свѣтлосиній цвѣтъ, а затѣмъ въ зеленый, реакція, которая относительно чувствительности далеко не можетъ конкурировать съ реакціей стрихнина.

По Гельвигу, ничтожно малое количество соланина, будучи растворено въ разведенной сѣрной кислотѣ (1:100) и выпарено не совсемъ до-суха на предметномъ стеклышѣ, даетъ кристаллическій остатокъ (четырехстороннія призмы). При постепенномъ нагреваніи этой, еще влажной, массы, она легко окрашивается сначала въ красный цвѣтъ, затѣмъ въ пурпурово-красный и, наконецъ, въ бурокрасный. При охлажденіи масса становится фіолетовой, затѣмъ темносиней и, наконецъ, зеленой. Въ окрашенной массѣ помощію микроскопа можно различить безцвѣтные кристаллы. При введеніи соланина въ еще теплую смѣсь изъ равныхъ частей алкоголя и концентрированной сѣрной кис-

¹⁾ Въ нижеслѣдующемъ изложеніи я руководствуюсь данными Цвенгера-Канда.

лоты, жидкость окрашивается въ красный цвѣтъ. Морфинъ, по Баху, не препятствуетъ этой реакціи.

Здѣсь я еще разъ указываю на отношенія соланина къ одной сѣрной кислотѣ и къ сѣрной кислотѣ съ бромовой водой. Насыщенный растворъ іода въ чистой водѣ, самъ по себѣ окрашенный въ свѣтло-бурый цвѣтъ, становится, по Огто, съ разведенными растворами соланина темно-бурый. Къ вышеупомянутымъ реакціямъ соланина Гагеръ присоединяетъ замѣчаніе, что пикриновая и дубильная кислоты, хотя и не осаждаютъ этого вещества изъ нѣйтральныхъ растворовъ, но осаждаютъ его изъ подкисленныхъ. При кипяченіи соланина съ разведенной сѣрной кислотой и съ перекисью марганца, послѣ фильтраціи жидкости, молибденофосфорная кислота выдѣляетъ осадокъ, который отъ амміака окрашивается въ синій цвѣтъ и отчасти растворяется.

§ 284. *Соланидинъ* почти нерастворимъ въ водѣ, но растворимъ въ алкоголь и эфиръ. Онъ кристаллизуется въ шелковисто-блестящихъ иглахъ или (изъ эфира) въ четырехстороннихъ призмахъ. Точка плавленія 200° Ц. При быстромъ нагреваніи онъ возгорается, отчасти не разлагаясь. Вкусъ его горькій, реакція нѣсколько болѣе щелочная, чѣмъ реакція соланина; онъ даетъ болѣе правильныя (отчасти кристаллическія) соли, чѣмъ соланинъ. Алкогольный солянокислый растворъ осаждается хлористой платиной. Реакція, подобная вышеописанной при дѣйствіи сѣрной кислоты на соланинъ, наступаетъ и при употребленіи соланидина (болѣе или менѣе чистое красное окрашиваніе). Уже и при употребленіи разведенной сѣрной кислоты можно получить, какъ при соланинѣ, такъ и при соланидинѣ, временно красновато-синій растворъ, который, въ особенности отъ прибавленія алкоголя, получаетъ явственную окраску.

Прибавленіе.

Объ анилиновыхъ краскахъ.

§ 285. *Анилиновыми красками* или *дегтарными* мы называемъ извѣстное число красныхъ, синихъ и фіолетовыхъ¹⁾ соединений, которыя въ недавнее время научились готовить изъ анилина и которыя, благодаря своимъ яркимъ цвѣтамъ, быстро получили широкое распространеніе. Въ торговлѣ краски эти, смотря по способу приготовленія и по происшедшимъ отъ того оттѣпкамъ цвѣтовъ, находятся подъ очень различ-

¹⁾ Менѣе распространены до сихъ поръ желтая (хризанилинъ), оранжевая, зеленая (даалеохинъ), бурая (гаванна) и черная анилиновые краски.

ными названіями. Такъ, красная анилиновая краска имѣетъ слѣдующія различныя названія: фуксинъ, розеинъ, маджента, сольферино, ліонская краска; фіолетовая краска называется віолинъ, пурпуринъ, violet de Parme; синяя анилиновая краска известна подъ названіями: ціанинъ ¹⁾, мюльгаузская и ліонская синяя краска.

§ 286. Что касается до *дѣйствія* этихъ веществъ на животный организмъ, то относительно болѣе важныхъ изъ нихъ свѣденія наши недостаточны, а относительно болѣе рѣдкихъ (желтая краска, бурая и т. д.) мы не имѣемъ отчасти никакихъ свѣденій. Прежде всего здѣсь должно имѣть въ виду, что большая часть относящихся сюда красокъ готовится помощію ядовитыхъ металлическихъ соединеній ²⁾ (мышьяка, ртути, олова и т. д.) и что большинство находящихся въ торговлѣ сортовъ обладаетъ значительнымъ остаткомъ тѣхъ металловъ, которые употреблены были для приготовленія краски. Нѣкоторыя красныя краски могутъ быть прямо названы мышьяковокислыми солями розанилина. Только въ послѣдніе годы удалось получить нѣкоторыя анилиновыя краски, не содержащія никакого ядовитаго металла — такъ называемыя «неядовитыя анилиновыя краски». Такъ какъ эти послѣднія дороже, чѣмъ обыкновенные сорта, то неудивительно, что тамъ, гдѣ для окрашиванія ликѣровъ, конфетъ и т. д. употребляются анилиновыя краски, не всегда избираются такіе безвредные сорта. Слѣдовательно, тамъ, гдѣ, при судебно-химическомъ изслѣдованіи, можно допустить присутствіе анилиновыхъ красокъ, должно прежде всего убѣдиться, не содержатъ ли онѣ металловъ, употребляемыхъ при ихъ приготовленіи. Не говоря уже о возможности отравленія металлами, нѣкоторые утверждаютъ, что анилиновыя краски и сами по себѣ оказываютъ вредное дѣйствіе. Хотя Зонненвальбъ доказалъ для нѣкоторыхъ изъ этихъ красокъ, что онѣ безвредны, но съ другой стороны имѣются наблюденія Бергманна и другихъ, по которымъ не всѣ,

¹⁾ Не должно смѣшивать съ краской, получившей такое-же названіе и приготовленной изъ хинолина; введеніе въ практику этой краски не удалось потому, что вещество это очень непостоянно.

²⁾ Этими же соединеніямъ преимущественно должно быть приписано и то чрезвычайно вредное дѣйствіе, которое неоднократно оказывали различные отбросы фабрикъ, приготовляющихъ анилиновыя краски.

находящіеся въ торговлѣ (свободныя отъ металловъ) анилиновыя краски могутъ быть признаны безопасными для здоровья. Обусловливается ли, какъ это вѣроятно, вредное ихъ дѣйствіе какими либо примѣсями къ красящему веществу (иногда можетъ находиться неразложившійся еще анилинъ), или же самое красящее вещество обладаетъ этимъ дѣйствіемъ, это совершенно все равно до тѣхъ поръ, пока мы не убѣждены вполне, что всѣ краски готовятся въ безвредной формѣ, и до тѣхъ поръ, пока мы не увѣрены, что въ торговлю поступаютъ только безвредные сорта; до тѣхъ поръ судебный врачъ и химикъ имѣютъ основаніе, встрѣчая случаи отравленія, предполагать возможность участія и этихъ красокъ.

§ 287. По счастью, *свойства* этихъ веществъ такъ характеристичны, что они едва-ли когда-либо могутъ остаться незамѣченными. Ихъ яркія окрашиванія, которыя они сообщаютъ содержимому желудка и кишокъ, каловымъ массамъ, мочѣ и поту, въ большинствѣ случаевъ не оставляютъ уже никакого сомнѣнія. Больше значительныя затрудненія заключаются въ томъ, чтобы снова и вполне выдѣлить красящее вещество изъ этихъ смѣсей. Хотя всѣ относящіеся сюда краски растворимы въ алкогольѣ, но при обработкѣ объекта этой жидкостью извлекаются также и многія постороннія вещества, только часть которыхъ можетъ быть извлечена водою ¹⁾ изъ остатка, получаемого при выпариваніи спирта; кромѣ того, часть вещества можетъ быть столь тѣсно соединена съ находящимися одновременно въ объектѣ органическими веществами, что даже кипящій алкоголь не можетъ отдѣлить его. Тоже самое относится и къ амиловому алкоголю, который извлекаетъ, напримѣръ, красную анилиновую краску изъ конфетъ и т. д. Изъ колбасы, окрашенной фуксиномъ, Рейхарту удалось извлечь красящее вещество посредствомъ алкоголя. Для отличія отъ пигментовъ крови служитъ обезцвѣчиваніе, производимое кислотами и щелочами въ спиртномъ растворѣ фуксина. Относительно сироповъ, окрашенныхъ фуксиномъ, Нише замѣтилъ, что шерсть окрашивается въ нихъ въ

¹⁾ За исключеніемъ такъ называемой перкинсовой фіолетовой краски и одного видоизмѣненія синей анилиновой краски всѣ остальные красныя, фіолетовыя и синія краски нерастворимы въ водѣ.

прочный розовый цвѣтъ, тогда какъ красящее вещество плодовъ удалялось изъ шерсти промывкой въ водѣ. Весьма затруднительно бывасть доказать, что данное красящее вещество дѣйствительно можетъ быть названо ядовитымъ. Физиологическіе опыты на животныхъ возможны здѣсь болѣею частію только тогда, когда отъ вещества, по видимому, послужившаго для отравленія, сохранился остатокъ, который и можно употребить для этихъ опытовъ. Но, конечно, и здѣсь остается неразрѣшеннымъ вопросъ, дѣйствуетъ ли заподозренный идъ на человѣка точно также, какъ на взятое животное. Тождество выдѣленной пробы съ анилиновой краской, находящейся въ торговлѣ, можетъ быть иногда доказано спектроскопическимъ сравненіемъ растворовъ приблизительно одинаковой концентраціи.

§ 288. Впрочемъ, на основаніи недавнихъ опытовъ, изложенныхъ мною въ „Beitr. z. gericht. Chem.“¹⁾, я могу утверждать, что уже и при настаиваніи обыкновенныхъ объектовъ изслѣдованія съ водой, подкисленной сѣрной кислотой, получаютъ вытяжки, содержащія часть красокъ; изъ нихъ послѣднія могутъ быть изолируемы тѣми-же способами, какіе я употребляю для изслѣдованія на алкалоиды. Ссылаясь на только-что цитированное описаніе моихъ опытовъ, здѣсь я приведу только результаты въ формѣ таблицъ, при чемъ для сравненія съ желтыми анилиновыми красками я помѣщаю также пикриновую, хризаминую и стифниновую кислоты. Подъ именемъ «раствора, подкисленнаго сѣрной кислотой», я разумѣю вытяжку, употребляемую при опытахъ, описанныхъ въ § 161, а подъ именемъ «амміачнаго раствора» — жидкость, къ которой послѣ обработки ся въ кислотѣ состояніи какой-либо извлекающей жидкостію прибавленъ амміакъ.

¹⁾ С.-Петербургъ, 1872, стр. 298.

Названия анилиновых красок.	Кислая водная жидкость имеет цветъ.	Если краска растворена или взвѣшена въ водѣ, подкисленной сѣрной кислотой, то въ ней привлекаютъ:				
		Петroleumный эфиръ.	Бензинъ.	Эфиръ.	Хлороформъ.	Амилловый алкоголь.
Красная.	Красный не-чистый.	Ничего.	Только примѣсь.	Слѣды, оставляющие эфиръ безцвѣтнымъ, но при выпариваніи дающие красноватый остатокъ.	Также, какъ эфиръ.	Привлекаетъ легко, вытяжка имѣетъ красный цветъ; даетъ отливающий остатокъ.
Фиолетовая.	Жидкость мало окрашена, такъ какъ большая часть краски выделяется.	Ничего.	Только примѣсь.	Окрашивается въ лиловый цветъ и оставляетъ слѣды фиолетоваго остатка.	Окрашивается мало; незначительный остатокъ.	Привлекаетъ легко растворенную и взвѣшенную краску, окрашивается въ фиолетовый цветъ и даетъ отливающий остатокъ.
Новая фиолетовая.	Фиолетовый, такъ какъ часть краски растворяется.	Ничего.	Только слѣды.	Также, какъ бензинъ.	Также, какъ бензинъ.	Также, какъ и при фиолетовой краскѣ.
Синяя нерастворимая.	Жидкость безцвѣтная, вся краска выделяется.	Ничего.	Слѣды, которые окрашиваются только при доступѣ воздуха и даютъ синий остатокъ.	Привлекаетъ много, сильно окрашивается, и даетъ бледнозолотистый отливающий остатокъ.	Также, какъ эфиръ.	Также, какъ эфиръ, но растворяетъ большее количество.
Синяя растворимая.	Синій.	Ничего.	Также, какъ и при нерастворимой краскѣ, только остатокъ имѣетъ зеленовато-синій цветъ.	Только слѣды.	Только слѣды.	Также, какъ и при нерастворимой краскѣ.
Желтая.	Свѣтложелт.	Окрашивается въ свѣтложелтый цветъ, выделяетъ желтые кристаллы, какъ произвольно, такъ и при выпариваніи.	Также, какъ и petroleumный эфиръ.	Также, какъ и petroleumный эфиръ, только большія количества.		
Пикриновая кислота.	Такой-же.	Не окрашивается, но при выпариваніи даетъ желтый остатокъ.	Также, какъ petroleumный эфиръ.	Окрашивается въ желтый цветъ и даетъ желтый остатокъ.	Также, какъ petroleumный эфиръ.	Также, какъ эфиръ, но растворяетъ большее количество.
Стифниновая кислота.	Такой-же.	Также, какъ пикриновая кислота, но растворяется меньшія количества.	Также, какъ petroleumный эфиръ.	?	Тоже.	Переходитъ легче, чѣмъ пикриновая кислота; растворяетъ желтый.
Хризанминовая кислота.	Желтый; нейтральный растворъ имѣетъ красный цветъ.	Ничего.	Окрашивается въ желтый цветъ, отдѣленный бензиномъ, при выпариваніи съ калийнымъ щелокомъ, окрашивается въ красный цветъ.	?	Также, какъ бензинъ.	Также, какъ бензинъ, но растворяетъ легче.
Оранжевая краска.	Свѣтложелтый съ зеленоватыми хлопьями.	Только примѣсь.	Окрашивается въ желтый цветъ и даетъ буровато-желтый остатокъ.	Также, какъ бензинъ, только краска легче растворима.	Тоже.	Растворяетъ легко; растворъ желтовато-зеленый, остатокъ буроватый.
Бурая-таванна.	Темнобурый.	Тоже.	Окрашивается въ синевато-желтый цветъ. Остатокъ бурый, аморфный.	Привлекаютъ очень мало.		Растворяетъ легко; растворъ темный, красновато-бурый; остатокъ бурый, аморфный.
Велувиинъ.	Бурый.	Тоже.	Окрашивается въ желтый цветъ. Остатокъ бурый, аморфный.	Привлекаютъ меньше, чѣмъ бензинъ.		Растворяетъ легко; растворъ темный красновато-бурый, остатокъ аморфный.
Кораллиинъ.	Желтый; краска мало растворяется.	Тоже.	Только примѣсь.	Растворяетъ много. Остатокъ оранжевый.	Растворъ имѣетъ желтый цветъ, доходящий до бурокраснаго.	Также, какъ эфиръ и хлороформъ.

Названия анилиновых красок.	Аммиачный раствор имеет цветъ:	Изъ аммиачнаго раствора извлекаютъ:				
		Петролевый эфиръ.	Бензинъ.	Эфиръ.	Хлороформъ.	Амилловый алкоголь.
Красная.	Почти безцвѣтенъ.	Даетъ флюоресценцію, но растворяетъ только слѣды, вѣроятно постороннія примѣси. Также, какъ и при красной краскѣ.	Даетъ желтую жидкость, сильно флюоресцирующую; остатокъ красный.	Окрашиваются въ синева-тый цвѣтъ; остатки такіе-же, какъ при бензинѣ.		Окрашивается въ темно-красный цвѣтъ; остатокъ синева-то-красный.
Фиолетовая.	Тоже.	Там же, какъ и при красной краскѣ.	Там же, какъ и при красной краскѣ, только остатокъ фиолетовый.	Окрашивается въ синева-тый цвѣтъ; остатокъ фиолетовый.	Окрашивается въ сине-фиолет. цвѣтъ; остатокъ также фиолетовый.	Окрашивается въ темный фиолетово-красный цвѣтъ; остатокъ фиолетовый.
Новая фиолетовая.	Тоже.	Ничего.	Ничего.	Только слѣды.		Извлекаетъ меньше, чѣмъ изъ кислой жидкости; остатокъ такой-же, какъ при послѣдней.
Синяя, нерастворимая.	Безцвѣтн. (грязный).	Окрашивается въ красно-бурый цвѣтъ; остатокъ синева-тый.	Относятся, какъ петролевый эфиръ.			Растворяетъ болѣе; въ остальномъ также, какъ петролевый эфиръ.
Синяя, растворимая.	Красноватый.	Ничего.				Окрашивается въ желтоватый цвѣтъ и даетъ синий остатокъ.
Желтая.	Темнобурый.	Въ началѣ желтый растворъ, снова выделяющій краску въ осѣдствіи и дѣлающійся безцвѣтн. Ничего.	Извлекаетъ слѣды.	Окрашивается въ желтый цвѣтъ, но извлекаетъ мало.	Там же, какъ бензинъ.	Извлекаетъ меньше, чѣмъ изъ кислой жидкости, окрашивается въ желтый цвѣтъ; остатокъ желтый.
Оранжевая.	Бурый.		Тоже.	Окрашивается въ желтый цв. и даетъ незначительн. желт. остатокъ.	Тоже.	Извлекаетъ меньше энергично, чѣмъ изъ кислаго раствора.
Бурая-гаванна.	Светлобурый и нечистый.	Получаетъ флюоресценцію въ зеленый цвѣтъ. Остатокъ буроватый.	Там же, какъ петролевый эфиръ.	Извлекаютъ меньше, чѣмъ бензинъ.	Там же, какъ бензинъ.	Становится темнобурымъ, флюоресцирующимъ въ зеленый цвѣтъ; остатокъ бурый.
Везувинъ.	Светлобурый.	Окрашивается въ желтый цвѣтъ; остатокъ бурый.	Окрашивается въ оранжевый цвѣтъ, остатокъ бурый.	Окрашиваются въ желтоватый цвѣтъ; остатки меньше, чѣмъ при бензинѣ.		Окрашивается въ темно-бурый цвѣтъ; остатокъ бурый.
Кораллинъ.	Великоблѣнный пурпуровый.	Только примѣси.	Только примѣси.	Окрашивается въ блѣдно-желтоватый цвѣтъ. Остатокъ красно-бурый; при обработкѣ NH ₃ становится пурпуровымъ.	Извлекаетъ меньше, чѣмъ изъ кислой жидкости.	Окрашивается въ малиново-красный цвѣтъ; остатокъ, какъ при эфирѣ.

Названия анилиновых красокъ.	Концентрированная серная кислота.	Официальная азотная кислота.	Блѣдн. аммиакъ.	Въ жидкости, подкисленной серной кислотой, даютъ:			Дубильная кислота.	Въ растворахъ даютъ:	
				Иодъ.	Двойная соль іодистаго калия и іодистаго висмута.	Двойная соль іодистаго калия и болѣеистой ртути.		Хлор. платина.	Хлор. стоез. лото.
Красная.	Желтый растворъ.	Растворъ зеленый, затѣмъ бурый, при разведеніи снова красный.	Краснофиолетовый растворъ, быстро обезцвѣчивающійся.	Зеленоватое окрашивание.	Никакого или незначительный осадокъ.	Фиолетово-красный осадокъ.	Никакой мутн.	Никакого осадка.	Зеленоватый осад.
Фиолетовая.	Темно-желтый растворъ, доходящій до бураго.	Растворъ бурый, затѣмъ темный и разредовато-зеленый; при разведеніи краснова-то-бурый.	Растворъ фиолетовый; поздне почти безцвѣтн.	Тоже.	Черноватый осадокъ.	Синій осадокъ.		Тоже.	Черноватый осад.
Новая фиолетовая.	Кровяно-красный растворъ.	Темно-синій растворъ.	Растворъ фиолетовый; поздне необезцвѣчивающійся.	Тоже.		Никакого осадка.			
Нерастворимая синяя.	Кровяно-красное окрашивание, доходящее до бураго.	Синій растворъ.	Безцвѣтн. растворъ.	Тоже.		Никакого осадка.			
Растворимая синяя.	Тоже.	Тоже.	Тоже.	Бурое окрашивание.	Никакого осадка.	Слабая муть.	Слабая муть.	Никакой мутн.	Никакого осадка.
Желтая.	Желтый растворъ.	Желтоватый растворъ.	Оранжевый растворъ.	Тоже.		Слабая муть.			
Пикринов. кислота.	Буровато-красный растворъ.	Желтый растворъ.	Желтый растворъ.	Тоже.		Никакого осадка.			
Стирмич. кислота.	Растворъ почти безцвѣтн.	Безцвѣтн. растворъ.	Тоже.	Тоже.		Слабая муть.			
Хризант. кислота.	Растворяетъ съ выдѣленіемъ фиолетоваго порошка.	Желтовато-зеленый растворъ.	Красный растворъ.	Тоже.		Слабая муть.	Слабая муть.	Бурый осадокъ.	Бурый осадокъ.
Оранжевая.	Буроватый растворъ.	Блѣдно-желтоватый растворъ.	Красноватый растворъ.	Тоже.		Слабая муть.			
Бурая-гаванна.	Недѣлаетъ краски темнѣе.	Бурый растворъ.	Растворяетъ трудно; растворъ буроватый.	Никакого осадка, но красное окрашивание.	При извлеченіи краски изъ аммиачнаго раствора, бурый осадокъ.	Красно-бурый осадокъ.			
Везувинъ.	Бурый растворъ.	Растворъ кровяно-красный; поздне красно-ва-то-бурый.	Бурый растворъ (растворяетъ легко).	Тоже.	Тоже.	Бурый осадокъ.			
Кораллинъ.	Желтый растворъ.	Желтый растворъ.	Пурпуровый растворъ.	Никакого осадка.	Никакого осадка.	Никакой мутн.	Слабая муть.	Никакой мутн.	Никакой мутн.

§ 289. Краткое описаніе оптопенія разбавляемыхъ красокъ къ различнымъ реактивамъ на аналитич. и привоку въ слѣдующей таблицѣ:

Характеристическія свойства важнѣйшихъ безазотистыхъ видовъ этой группы.

Дигиталинъ, дигиталинъ и другіе сердечные яды.

§ 290. Въ послѣднее время дѣйствующія вещества *наперсточной травы* (*digitalis purpurea* L.) стали употребляться въ медицинѣ помимо *herbae digitalis p.* и приготовляемыхъ изъ нея препаратовъ (*acetum, tinctura, extractum digitalis etc.*) еще и въ чистомъ видѣ.

§ 291. Оносительно химическаго характера вышеупомянутыхъ веществъ слѣдуетъ здѣсь замѣтить, что это суть, вѣроятно, глюкозиды ¹⁾.

Въ торговлѣ прежде имѣлось два сорта дигиталина, которые отличались другъ отъ друга по весьма важнымъ реакціямъ. Такъ наз. французскій дигиталинъ, нерастворимый въ водѣ и въ концентрированной соляной кислотѣ, давалъ растворъ, постепенно окрашивавшійся въ прекрасный травянисто-зеленый цвѣтъ. Растворимый же нѣмецкій давалъ съ соляной кислотой только свѣтложелтый растворъ. Нативелль²⁾ впослѣдствіи показалъ, что первый есть смѣсь недѣйствующаго кристаллическаго вещества, дѣйствующаго кристаллическаго тѣла, нерастворимаго въ водѣ, но растворимаго въ эфирѣ, и небольшого количества аморфнаго, въ водѣ растворимаго, вещества. Этимъ двумъ послѣднимъ обязанъ препаратъ своею дѣйствительностью. Нативелль называетъ первое *дигиталиномъ*, а второе *дигиталиномъ*. Я поручилъ приготовить оба эти соединенія въ возможно чистомъ видѣ и предложилъ д-ру Брандту испытать ихъ на животныхъ. Мы пришли при этомъ къ тому убѣжденію, что оба тѣла дѣйствуютъ, какъ качественно, такъ и количественно, довольно сходно, что существуютъ способы для открытія и отдѣленія ихъ другъ отъ друга при судебномъ изслѣдованіи и, наконецъ, что такъ называемый нѣмецкій дигиталинъ содержитъ, вмѣстѣ съ посторонними веществами, преимущественно дигиталинъ. Относительно частныхъ нашихъ опытовъ я отсылаю къ *Beiträge zur gerichtl. Che-*

¹⁾ Гомоль отвергаетъ ихъ глюкозидный характеръ. См. *L'Union médicale, nouv. sér.*, т. XII, стр. 556 и 581.

²⁾ *Moniteur scientifique*, 1867. *Journal de pharm. et de chimie*, т. 79, стр. 255. Кристаллическій дигиталинъ видѣли, прочее, уже Гомоль и Козманнъ.

mie, стр. 25, и къ диссертациі Брандта: *Experim. Stud. über d. for. Chemie d. Digitalis etc.*, Dorpat, 1869. Мнѣвіе Энгельгардта о существованіи въ дигиталинѣ летучаго алкалоида не подтвердилось.

§ 292. О *дѣйствіи* дигиталина и *дигиталейна* должно сказать, что оно чрезвычайно характеристично, и что врачъ, призванный къ больному, отравленному этими веществами, врядъ-ли ошибется въ діагнозѣ. Здѣсь особенно достойны вниманія: сильное замедленіе сердечной дѣятельности и дыханія, разстройство кишечника, доходящее иногда до *gastroenteritidis* и расширеніе зрачковъ, наступающее по большей части послѣ его внутренняго употребленія.

Гомолль и Кевеннъ не могли доказать *выдѣленія* дигиталина, а я съ д-ромъ Брандтомъ только дважды могли его открыть въ мочѣ копеки. Такимъ образомъ отсутствуетъ главный способъ доказательства тѣхъ отравленій, гдѣ послѣ болѣе или менѣе сильной реакціи со стороны организма наступаетъ выздоровленіе. Только въ случаяхъ рвоты, наступающей вскорѣ послѣ отравленія, что, однако, часто встрѣчается, можно съ достовѣрностью ожидать найти химическимъ путемъ въ извергнутыхъ массахъ дигиталинъ и дигиталейнъ. Они оба переходятъ въ кровь очень медленно и, кажется, разлагаются въ ней болѣею частію очень быстро, такъ что кровь и органы обильные ею не представляютъ послѣ смерти хорошихъ объектовъ для изслѣдованія. Въ желудкѣ еще могутъ быть открыты ихъ слѣды, въ кишкахъ же нѣтъ.

Эти вещества противостоятъ гніенію лучше, чѣмъ это думали прежде. Такъ послѣ почти четырехмѣсячнаго стоянія желудка свиньи, къ содержимому котораго была прибавлена наперсточная трава (2 грм.), мы могли, неоспоримо, доказать присутствіе въ немъ дигиталина.

§ 293. Что касается до *химическихъ свойствъ* дигиталина и дигиталейна, то я могу сказать слѣдующее. Дигиталейнъ, по моимъ наблюденіямъ, не переходитъ въ петролевый эфиръ изъ кислыхъ растворовъ, но переходитъ въ эфиръ и бензинъ; слѣдовательно, онъ примыкаетъ въ этомъ отношеніи къ коффеину и др. алкалоидамъ. Хлороформъ и амидовый алкоголь извлекаютъ часть дигиталина изъ кислаго раствора; дигиталейнъ точно также переходитъ въ нихъ. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ можно изъ кис-

лой водной вытяжки (приготовленной при неслишкомъ высокой температурѣ) получить съ бензиномъ алкалоидъ на столько чистымъ, что онъ узнается по его характеристическимъ реакціямъ. Это должно дѣлать слѣдующимъ образомъ: кислый растворъ очищаютъ сначала петролевымъ эфиромъ и оставшуюся большую часть дигиталина обрабатываютъ теплымъ бензиномъ. Затѣмъ изъ остатка, много разъ промытаго бензиномъ, отдѣляютъ хлопороформомъ дигиталенинъ. При этомъ оказалось, что для опредѣленія вышеупомянутыхъ тѣлъ, объектъ обрабатывается такимъ же образомъ, какъ при опредѣленіи алкалоидовъ. Дигиталинъ, правда, въ чистой водѣ почти нерастворимъ, но при обработываніи его водою, подкисленной сѣрною кислотой, вмѣстѣ съ другими органическими тѣлами опредѣлимыя количества его переходятъ таки въ вытяжку. Его растворяется гораздо больше, если неслишкомъ водянистый объектъ предварительно пропитываютъ крѣпкой уксусной кислотой и затѣмъ извлекаютъ водою. Этотъ послѣдній приемъ я рекомендую вездѣ, гдѣ хотятъ какой-либо органъ испытать непосредственно на составныя части наперсточной травы.

§ 294. Для *выдѣленія* французскаго дигиталина изъ органическихъ смѣсей Гомоль предложилъ слѣдующій способъ. Смѣсь процѣживаютъ, отдѣленную плотную часть высушиваютъ, растираютъ и извлекаютъ алкоголемъ (2—3 раза). Жидкая же часть смѣси взбалтывается съ хлороформомъ, хлороформъ выпариваютъ, и остатокъ точно также растворяютъ въ алкогольѣ. Обѣ спиртныя жидкости смѣшиваютъ и настаиваютъ съ свѣжеосажденнымъ еще влажнымъ гидратомъ окиси свинца. Затѣмъ онъ отфильтровывается, фильтратъ обезцвѣчивается животнымъ углемъ, выпаривается до густоты сиропа и взбалтывается продолжительное время съ хлороформомъ. Сцѣженный хлороформъ выпаривается, остатокъ обрабатывается алкоголемъ въ 50° Ц., чтобы отдѣлить незначительную примѣсь постороннихъ веществъ. Этимъ способомъ часто достигается желаемое. Но во всякомъ случаѣ онъ не имѣетъ особыхъ преимуществъ передъ моимъ методомъ. Я отдаю предпочтеніе послѣднему, потому что онъ даетъ для изслѣдованія дигиталинъ и дигиталенинъ уже отдѣленными другъ отъ друга.

Способы Тардѣ и Руссена (въ дѣлѣ Померэ), а также и спо-

собъ, употребленный Градо, имѣютъ только историческое значеніе, уже и потому, что они не доставляютъ ни дигиталина, ни дигиталенина, но экстрактъ, въ которомъ эти вещества могутъ находиться въ смѣси со многими другими (см., впрочемъ, *Beiträge z. ger. Chemie*, стр. 34). Измѣненіе способа Стаса, въ которомъ *digitalis* извлекается эфиромъ изъ кислаго раствора, см. у Отто въ 3^о изд. его *Ausmittlung der Gifte*. Въ этомъ способѣ я также не вижу никакихъ преимуществъ передъ моимъ.

§ 295. Дигиталинъ есть кристаллическое тѣло, нейтральной реакціи, безъ запаха и цвѣта. При нагреваніи онъ плавится въ безцвѣтную массу, которая бурбеть только при болѣе высокой температурѣ и, переходя въ бѣлые пары, разлагается. Въ чистой водѣ, даже въ кипящей, онъ едва растворимъ, придаетъ ей, однако-же, горькій вкусъ. 90% алкоголь растворяетъ приблизительно $\frac{1}{2}$ часть своего вѣса, кипящій алкоголь около половины, образуя растворъ горькаго вкуса. Водный спиртъ растворяетъ менѣе, чѣмъ крѣпкій. Безводный эфиръ и бензинъ — мало, хлороформъ даже на холоду во всякой пропорціи.

Дигиталенинъ. Легко растворимъ въ водѣ, точно также и въ водномъ спиртѣ, труднѣе въ крѣпкомъ alcoholѣ и эфирѣ. Его растворы остры и горьки на вкусъ. Въ бензинѣ нерастворимъ, въ хлороформѣ легко, въ особенности при взбалтываніи. Кристаллическій дигиталенинъ окрашивается соляною кислотой въ зеленый цвѣтъ, аморфный дигиталенинъ въ зеленовато-бурый. Сѣрная кислота растворяетъ дигиталинъ; растворъ отъ дѣйствія паровъ брома становится смородино-краснымъ, разведенный водою — изумрудно-зеленымъ. Дигиталенинъ даетъ розоватый растворъ, переходящій отъ брома въ ярко-красный и отъ разведенія водою въ зеленоватый. Эти реакціи наступаютъ ясно уже при содержаніи 0,0001 чистаго препарата и при содержаніи 0,0002 продажнаго дигиталина. Двойной и тройной гидратъ сѣрной кислоты относятся также, какъ и концентрированная кислота. Бруннеръ говоритъ, что отъ прибавленія небольшого количества галлусовой кислоты красное окрашиваніе съ сѣрной кислотой становится рѣзче. Сахаръ, выделяющійся изъ дигиталина, даетъ петтенкоферовскую реакцію, которая точно также наступаетъ и при многихъ другихъ глюкозидахъ.

Остальные реакціи см. въ § 159 ¹⁾).

Реакція съ сѣрной кислотою, бромомъ и водою могла бы еще повести къ смѣшеніямъ съ дельфининомъ, соланиномъ, а, можетъ быть, съ бруциномъ, физостигминомъ и вератриномъ, но дигиталинъ весьма легко можетъ быть отличенъ отъ всѣхъ этихъ алкалоидовъ. Окрашиваніе бруциноваго раствора обезцвѣчивается чрезвычайно быстро, тогда какъ съ дигиталиномъ оно происходитъ по прошествіи нѣсколькихъ часовъ (дальнѣйшее отличіе состоитъ въ отношеніи къ азотной кислотѣ и хлористому олову). Окрашиваніе вератриннаго раствора гораздо темнѣе и постояннѣе и разпится еще по своему отношенію къ сѣрной и горячей соляной кислотамъ. Реакція на соланинъ проявляется только при значительно большемъ разведеніи бромовой водою. (Другое отличіе съ іодовою водою). Реакція съ дельфининомъ исчезаетъ гораздо быстрѣе и, кромѣ того, дельфининъ легко растворимъ въ безводномъ эфирѣ. Физиологическая реакція физостигмина легко предотвращаетъ ошибку. Реакція на фосфорную кислоту, такая же, какъ и при аконитинѣ, врядъ ли можетъ повести къ ошибкѣ, потому что послѣдній не окрашивается отъ сѣрной кислоты и бромовой воды.

§ 296. Очень важно при дигиталинѣ и дигиталенинѣ продѣлать физиологическую реакцію. Уже при 0,0012 грм., вырыснутаго подъ кожу, удается произвести рѣзкое замедленіе сердечныхъ сокращеній и остановку ихъ въ систолѣ ²⁾).

§ 297. Намъ остается еще прибавить разборъ нѣкоторыхъ тѣлъ, которыя или дѣйствуютъ подобно дигиталину или же отдѣляются одинаковымъ способомъ.

Сходствомъ по физиологическому дѣйствию обладаетъ во первыхъ *конвалламаринъ*, о свойствахъ котораго Вальцъ и Мармэ произвели подробныя изслѣдованія. Должно замѣтить, какъ въ этомъ убѣдился Брандтъ, что явленія на сердцѣ лягушки при этомъ веществѣ совершенно сходны съ явленіями при дигиталинѣ. Конвалламаринъ растворимъ въ водѣ; въ концентрированной сѣрной кислотѣ даетъ сначала желтый растворъ, который

¹⁾ См. *Flückiger* въ *Jahrb. f. Pharm.*, 1873, т. 39, стр. 129.

²⁾ См. дѣло Кутн де ла Померэ въ судебно-медицинскомъ отношеніи Е. Целликава и сообщенія Фарга и Стевенсона въ *Pharm. Zeitschr. f. Russland*, Jahrg. 6, стр. 189. *Pharmaceutical Journ. and Transactions*, т. 7, стр. 421.

затѣмъ становится краснобурнымъ и отъ прибавленія небольшого количества воды или отъ постепеннаго притягиванія влаги изъ воздуха окрашивается съ краевъ красивымъ фіолетовымъ цвѣтомъ. Въ этихъ реакціяхъ онъ нѣсколько сходенъ съ вератриномъ, съ которымъ раздѣляетъ и реакцію на соляную кислоту, но не дѣйствуетъ на дубильную. Отъ дигиталина онъ отличается реакціею съ соляной кислотой и, далѣе, тѣмъ, что въ растворѣ съ сѣрною кислотой окрашивается бромомъ не въ пурпуровый, а болѣею частію въ бурый цвѣтъ. Если же отъ бромовой воды и появляется иногда фіолетовое окрашиваніе, то это зависитъ только отъ дѣйствія воды, точно также какъ въ мордіяхъ, обработанныхъ сѣрною кислотой и бромомъ, въ которыхъ поздиѣ по краямъ часового стеклышка появляется фіолетовое окрашиваніе. *Конвалларинъ*, — другой глюкозидъ, встрѣчающійся въ мѣстѣ съ конвалламариномъ, но почти нерастворимый въ водѣ, дѣйствуетъ на сѣрную кислоту также, какъ и предъидущій, не раздѣляя, однако, фізіологическаго дѣйствія. На реактивъ Фрѣде оба отвѣчаютъ, какъ на сѣрную кислоту. Чтобы рѣшить, не можетъ ли одно изъ этихъ веществъ быть смѣшано съ составными частями дигиталина, я обработалъ 30 грм. высушенныхъ *logum convallariae*. Изъ вытяжки, приготовленной уксусной кислотой и водою, очищенной алкоголемъ, петролевый эфиръ извлекъ слѣды безцвѣтнаго бѣлаго вещества, съ запахомъ ландышей, которое съ концентрированной сѣрною кислотой и реактивомъ Фрѣде давало бурое окрашиваніе, съ сѣрною кислотой и бромомъ не краснѣло, а съ соляной не окрашивалось вовсе. Бензинъ извлекъ болѣшія количества, оставшіяся аморфными. И эти массы отъ сѣрной кислоты и реактива Фрѣде только бурѣли. Подобно бензину дѣйствовали и хлороформъ. Амиловый алкоголь извлекъ еще болѣшія количества, оставшіяся послѣ выпариванія бурыми; отъ прибавленія сѣрной кислоты и реактива Фрѣде они сначала желтѣли, а потомъ опять становились бурыми; сѣрная кислота и бромъ не окрашивали ихъ въ красный цвѣтъ. Изъ подщелоченной затѣмъ вытяжки петролевый эфиръ и бензинъ не извлекали дѣйствующихъ составныхъ частей, но амиловый алкоголь извлекъ вещества, отвѣчавшія по своимъ реакціямъ конвалламарины. Изъ различныхъ вытяжекъ, бензиновые, добытыя изъ кислой жидкости не вызвали у лягушки измѣненій. Хлороформная же, добытая изъ той-же самой

жидкости, вызвала чрезъ 21 минуту замедленіе сердечныхъ сокращеній съ 28 на 0. Вытяжка амиловаго алкоголя дѣйствовала очень сильно и чрезвычайно сходно съ дигиталиномъ; по прошествіи 5 мин. уже явились неправильности, а чрезъ 9 мин. остановка. На погѣ, на которой производили выпрыскиваніе, замѣчался ясный параличъ. Вытяжка амиловаго алкоголя изъ щелочной жидкости дѣйствовала подобнымъ-же образомъ, хотя и слабѣе. Если я и получалъ изъ щелочнаго раствора химическую реакцію конвалламарины, то другой опытъ съ чистымъ глюкозидомъ показалъ мнѣ, что это во всякомъ случаѣ зависѣло отъ извлеченныхъ нечистотъ, ибо въ то время, какъ въ петролевый эфиръ и бензинъ переходили изъ кислаго раствора только едва слѣды конвалламарины, хлороформъ и въ особенности амиловый алкоголь извлекали большіе количества горькаго вещества. При отравленіи конвалламариномъ хлороформъ и амиловый алкоголь могутъ извлечь изъ кислаго раствора вещество, дѣйствующее подобно дигиталину, или въ такомъ чистомъ состояніи, что оно съ сѣрной кислотой и небольшимъ количествомъ воды приметъ красное окрашиваніе, или же въ нечистомъ, при чемъ оно, хотя и будетъ давать физиологическую реакцію, но съ сѣрной кислотой и бромомъ ся не дастъ. Я еще разъ обращаю вниманіе, что при конвалламарины бромъ ненеобходимъ, чтобы получить красное окрашиваніе.

§ 298. Затѣмъ слѣдуетъ упомянуть о *геллеборинѣ*, о которомъ было говорено уже въ примѣчаніи къ § 223. При отравленіи имъ сердце останавливается въ діастолѣ. Здѣсь я еще разъ указываю на реакцію съ сѣрной кислотой.

§ 299. Слѣдуетъ также указать и на *сапонинъ*, ядовитость котораго открыта Малапертомъ, а вліяніе его на сердце точнѣе описано Пеликаномъ, Бухгеймомъ, Ейзенменгеромъ и Келлеромъ. Продажный сапонинъ даетъ также иногда отъ сѣрной кислоты и брома реакцію, сходную съ реакціей на дигиталинъ. При другихъ пробахъ этого глюкозида и даже такого, который я считалъ сравнительно чистымъ, эта химическая реакція являлась не такою ясною или же гораздо менѣе рѣзкою. Въ одномъ случаѣ, при употребленіи небольшого количества сѣрной кислоты и брома, я замѣтилъ синее окрашиваніе, отъ прибавленія же нѣсколько большаго количества — фіолетовое и, наконецъ, красное,

при еще большемъ количествѣ тотчасъ синее окрашиваніе. При той-же пробѣ я замѣтилъ, что онъ и въ чистой концентрированной сѣрной кислотѣ растворялся бурнымъ цвѣтомъ, а затѣмъ при стояніи на воздухѣ становился съ краснѣ синефіолетовымъ. Ди-и-тригидратъ сѣрной кислоты окрашивали этотъ сапонинъ сначала едва, а потомъ въ прекрасный пурпуровый цвѣтъ. Отъ реактива Фрѣде онъ бурѣлъ, но въ послѣдствіи мѣстами замѣчалось фіолетовое окрашиваніе. Я долженъ здѣсь тотчасъ прибавить, что Пеликанъ считаетъ сапонинъ, добытый изъ коры quillaya и полученный изъ agrostema githago L., тождественность котораго съ сапониномъ мыльнаго корня оспариваетъ Натансонъ, дѣйствующими неодинаково сильно. Не подмѣшанъ ли сапонинъ, встрѣчающійся въ продажѣ, большимъ или меньшимъ количествомъ другаго вещества, которое отъ брома даетъ реакцію, сходную съ дигиталиномъ? Изъ 50 грм. толченаго мыльнаго корня (saponaria off.), взятыхъ мною для изслѣдованія на алкалоиды, я получилъ изъ кислой водной вытяжки извлеченіе петролевымъ эфиромъ, котораго остатокъ желѣлъ отъ сѣрной кислоты, а отъ брома становился затѣмъ свѣтлорозовымъ. Азотная кислота просвѣтляла его растворъ въ сѣрной кислотѣ. Реактивъ Фрѣде растворялъ его грязнобурнымъ цвѣтомъ. Бензинъ извлекалъ изъ кислой водной вытяжки большія количества его; остатокъ этого извлеченія *содержался по отношенію къ сѣрной кислотѣ и бромѣ, какъ вещество, добытое подобнымъ-же образомъ изъ наперстянки.* Реактивъ Фрѣде бурѣлъ отъ него. Амиловый алкоголь и хлороформъ извлекали еще большія массы, и остатки этихъ жидкостей давали точно также реакцію на сѣрную кислоту и бромъ, которую нельзя было отличить отъ таковой-же при дигиталинѣ. Разница замѣчалась только въ послѣдствіи, такъ какъ окрашиваніе раствора сѣрной кислоты было отъ брома постояннѣе, чѣмъ при дигиталинѣ. Оно наступало даже и тогда, если остатокъ, растворенный въ смѣси изъ двухъ эквивалентовъ воды и одного эквивалента гидрата сѣрной кислоты, обрабатывался бромомъ. *Красное окрашиваніе оставалось также спустя 24 часа и болѣе, если растворъ въ концентрированной сѣрной кислотѣ, по прибавленіи брома, постепенно разбавляли равнымъ объемомъ воды.* Въ этомъ заключается разница между веществомъ, добытымъ изъ мылянки и дигиталиномъ. Въ энергическомъ дѣйствіи перваго на сердце

лягушки убѣдился д-ръ Брандтъ. Другія физиологическія различія заключаются, между прочимъ, въ мѣстномъ дѣйствіи (мѣстная анестезія), о чемъ можно найти у Бухгейма и Эйзенменгера, а также у Кёллера ¹⁾. Названныя 4 растворяющія жидкости извлекали и изъ подщелоченной амміакомъ вытяжки мыльнаго корня, вещества, сходныя съ извлеченными изъ кислотъ. Петролевый эфиръ ничего не могъ извлечь изъ подкисленнаго уксусной кислотой воднаго раствора возможно чистаго сапонина. Бесзинъ извлекъ небольшое количество вещества, бурѣвшаго отъ сѣрной кислоты, а отъ сѣрной кислоты съ бромомъ становившагося постепенно красноватымъ. Амиловый алкоголь извлекалъ много; его остатки бурѣлъ, какъ отъ чистой сѣрной кислоты, такъ и отъ сѣрной кислоты съ бромомъ, при чемъ краснѣлъ только постепенно и тѣмъ замѣтнѣе, чѣмъ меньше было прибавлено брома. Кислый растворъ относился къ хлороформу точно также, какъ и къ амиловому алкоголю. 0,01 грм. этого сапонина не вызвали у лягушки никакихъ измѣненій.

Между другими особенностями сапонина слѣдуетъ упомянуть о сильномъ образованіи пѣны при взбалтываніи его водныхъ и щелочныхъ растворовъ. Съ орѣшковой настойкой, желѣзисто-си-перодистымъ и роданистымъ калиемъ водный растворъ сапонина образуетъ, по Кёллеру, на холоду, а съ хлорнымъ желѣзомъ, хлористымъ оловомъ, уксуснокислымъ цинкомъ, мышьяковистой кислотой въ теплѣ—мути. Азотнокислое серебро при кипяченіи медленно восстанавливается; также относятся и щелочные растворы мѣди. Хлористыя соли окиси золота и ртути не производятъ никакихъ измѣненій. Баритовая вода и свинцовый уксусъ даютъ бѣлые осадки. При нагреваніи съ фосфорной кислотой не наступаетъ, по Кёллеру, никакого измѣненія въ цвѣтѣ, что можетъ быть взято во вниманіе при отличіи отъ дигиталина и дигиталиена.

Изъ 30 грм. мыльнаго корня, подвергнутыхъ мною обработкѣ, специально рекомендуемой для опредѣленія дигиталина, я получилъ изъ кислаго раствора петролевымъ эфиромъ небольшое количество безцвѣтнаго вещества, которое съ сѣрной кислотой сначала бурѣло, потомъ краснѣло; съ реактивомъ Фрёде, съ

¹⁾ См. Die locale Anaesthesirung durch Saponin, v. *P. Köhler*, Halle, Pfeffer, 1873.

сѣрной кислотой и бромомъ только бурѣло, а съ соляной кислотой и на холоду и въ теплѣ оставалось безцвѣтнымъ. Хлороформъ относился такимъ-же образомъ, хотя въ пробахъ вытяжки, обработанныхъ сѣрной кислотой и бромомъ, были ясно замѣтны фіолетовыя полосы. Значительныя количества бураго аморфнаго вещества переходили въ амиловый алкоголь. Сѣрная кислота растворяла ихъ бурнымъ, съ краемъ постепенно становившимся пурпуровымъ, цвѣтомъ. Отъ прибавленія воды растворъ сѣрной кислоты тогчасъ принималъ красивое красное, отъ сѣрной кислоты и брома фіолетовое, отъ реактива Фрѣде только коричневое окрашиваніе. Изъ щелочныхъ смѣсей амиловый алкоголь извлекалъ тоже вещество.

Вещество, извлеченное амиловымъ алкоголемъ изъ кислаго раствора, произвело уже по прошествіи 25 минутъ параличъ ноги, въ которую оно было введено, тогда какъ вещество, извлеченное изъ того-же раствора хлороформомъ и бензиномъ, не произвело такого эффекта. Рефлексы на парализованной ногѣ не вызывались вовсе, на остальныхъ частяхъ тѣла слабо, дыханіе же продолжалось. Возбужденіе сердца не было понижено, даже по прошествіи 40 минутъ. Вещество, отдѣленное амиловымъ алкоголемъ изъ щелочнаго раствора, не произвело ни замедленія сердечной дѣятельности, ни паралича.

30 грм. корки quillaue были обработаны такимъ-же способомъ, какъ и послѣдняя порція мыльнаго корня. Химическіе опыты съ нею дали почти тѣже самые результаты, развѣ только красныя и фіолетовыя окрашиванія были здѣсь еще чище и изящнѣе, чѣмъ въ прошломъ опытѣ. Остатокъ хлороформной вытяжки изъ кислаго раствора произвелъ замедленіе сердечной дѣятельности въ продолженіи часа съ 36 на 28 ударовъ, амилово же алкоголь-ный—съ 40 на 36. Вытяжки, бензинная и приготовленная изъ щелочнаго раствора, помощію амиловаго алкоголя, вызывали фізіологическое дѣйствіе.

Отсюда ясно, что нельзя смѣшать отравленіе наперстянкой съ отравленіемъ отъ сапонина, сапонаріи и quillaue. Здѣсь также можно получить красное окрашиваніе отъ прибавленія сѣрной кислоты и воды, безъ брома, которое остается даже послѣ разведенія большимъ количествомъ воды. Кромѣ того, слѣдуетъ обратить вниманіе на ихъ менѣе сильное и вообще иное фізіологическое

дѣйствіе. Впрочемъ, въ послѣдніе годы произошло нѣсколько случаевъ отравленія отварами мыльнаго корня и quillaia.

§ 300. *Сенегинъ*, химическая тождественность котораго съ сапониномъ для меня вовсе недоказана, дѣйствуетъ, по Пеликану, подобно сапонину, добытому изъ мыльнаго корня и корня quillaia, только нѣсколько слабѣе. Извѣстно, что онъ окрашивается сѣрною кислотою сначала въ чисто желтый цвѣтъ, постепенно переходящій въ красно-желтый, но я замѣтилъ также и у этого вещества, что выставленное на часовомъ стеклышкѣ оно постепенно пріобрѣтаетъ съ краевъ красно-фіолетовое окрашиваніе. Я не видѣлъ ни красныхъ, ни фіолетовыхъ полосъ отъ прибавленія сѣрной кислоты и брома. Реактивъ Фрѣде, а также ди- и тригидратъ сѣрной кислоты окрашиваютъ его сначала буроватымъ цвѣтомъ; но отъ перваго окрашиванія это переходитъ въ разныхъ мѣстахъ постепенно въ красноватый оттѣнокъ, а отъ двухъ послѣднихъ, по прошествіи нѣсколькихъ часовъ, въ красивый красный цвѣтъ. 0,005 грм. его не дѣйствовали на лягушекъ. Изъ 50 грм. истолченнаго корня сенегі, обработанныхъ мною по моему способу для опредѣленія алкалоидовъ, я получилъ вытяжки, какъ изъ мыльнаго корня. Амиловый алкоголь и хлороформъ извлекали большія массы аморфнаго вещества, дававшего реакцію съ бромомъ весьма неясно и съ реактивомъ Фрѣде постепенно окрашивавшагося съ краевъ фіолетово. Остатки отъ взбалтыванія съ хлороформомъ и амиловымъ спиртомъ давали съ сѣрною кислотой растворы сначала чисто желтые, потомъ бурѣвшіе, но по разведеніи равными объемами воды они не давали того чистаго вишнево-краснаго окрашиванія, какъ вещество, полученное изъ мыльнаго корня.

Вытяжка, приготовленная изъ 30 грм. корня сенегі съ водою и уксусной кислотой, реагировала очень сходно съ вытяжкой, приготовленною съ водою, содержащею сѣрную кислоту. Реакція сенегіна являлась особенно ясно съ остатками извлеченія амиловымъ алкоголемъ, полученными, какъ изъ кислыхъ, такъ и изъ щелочныхъ растворовъ. Физиологическое дѣйствіе наблюдалось при вытяжкахъ амилово-алкогольныхъ. Число ударовъ сердца пало въ 21 минуту съ 36 на 16, но въ слѣдующіе 48 минутъ оно поднялось до 20. Паралича не наблюдалось.

§ 301. *Пеликанъ*, какъ извѣстно, доказалъ и о *смилацинѣ*,

что онъ дѣйствуетъ подобно сапонину, хотя слабѣе. И это вещество, глюкозиднаго характера котораго Гиршгорнъ не признаетъ, растворяется въ сѣрной кислотѣ и реактивѣ Фрѣде сначала бурнымъ, потомъ превращающимся въ красивый красный цвѣтъ. Я получалъ слабо окрашенные растворы съ ди- и тригидратомъ сѣрной кислоты. Напротивъ, осторожно приливая воду къ бурому раствору сѣрной кислоты, можно получить красное окрашиваніе. Отъ сѣрной кислоты и брома онъ только бурѣетъ. Пріемы въ 0,005 грм. совершенно не дѣйствуютъ на лягушекъ. 30 грм. *sarsaparilli*, обработанные тѣмъ-же способомъ, какъ и при добываніи дигиталина, дали вытяжки съ петroleвымъ эфиромъ и бензиномъ, неказывавшія реакцій на смилаціи. Но отъ вытяжекъ, полученныхъ хлороформомъ и особенно амилымъ альбогелемъ, эти реакціи наступали. Послѣднія двѣ дѣйствовали и физиологически. Остатокъ хлороформнаго раствора вызвалъ у лягушки замедленіе сердечной дѣятельности въ 52 минуты съ 40 на 0; но затѣмъ сердце, пробывъ нѣсколько времени въ діастолѣ, начало опять сокращаться, такъ что черезъ слѣдующія 10 минутъ оно производило уже опять до 28 слабыхъ сокращеній.

§ 302. Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ подозрѣвается отравленіе *граціолиномъ* или *herba gratiolae*, можно попробовать произвести отдѣленіе яда подобнымъ-же способомъ, какъ это предложилъ Гомоль для открытія дигиталина. Граціолинъ, однако-же, извлекается легко хлороформомъ и бензиномъ изъ кислаго раствора. Выдѣленный ядъ можетъ быть очищенъ безводнымъ эфиромъ, въ которомъ онъ не растворяется.

Граціолинъ есть бѣлое кристаллическое тѣло, растворимое въ кипящей водѣ и алкоголь, горькое на вкусъ; при одностороннемъ кипѣніи разлагается на сахаръ, граціоларетинъ и граціолетинъ. Сѣрная кислота даетъ сначала оранжевый, потомъ красный растворъ, отъ реактива Фрѣде становится сначала тоже оранжевымъ, потомъ бурымъ и зеленымъ. Сѣрная кислота и бромъ даютъ сначала зелено-бурый растворъ, потомъ бурый и красный. Дымящаяся азотная кислота даетъ оранжевый растворъ, изъ котораго вода выдѣляетъ бѣлый творожистый осадокъ.

Для отличія его отъ дигиталина можетъ служить реакція съ сѣрной кислотой и бромомъ, отъ геллеборина—съ одной сѣрной

кислотой. Сапонинъ въ растворѣ сѣрной кислоты относится къ водѣ иначе: вода производитъ при градіолинѣ только на мгновеніе красноватое окрашиваніе, переходящее скоро затѣмъ опять въ орапжевое.

Пикротоксинъ.

§ 303. *Пикротоксинъ* есть дѣйствующая часть кукольвана (ягоды отъ *anapirta cocculus* Wight и Arnott), извѣстнаго въ продажѣ подъ именемъ *cocculi indicii* (ягоды и сѣмена *cocculi*). Отравленій имъ съ смертельнымъ исходомъ не наблюдалось еще на людяхъ. Кукольванъ употребляется, какъ подмѣсъ къ пиву, для сообщенія ему горечи и сильно опьяняющаго дѣйствія. Для послѣдней цѣли употребляется преимущественно водный экстрактъ кукольвана, высылаемый изъ Англіи въ большихъ количествахъ. Здѣсь слѣдуетъ также вкратцѣ упомянуть и объ употребленіи кукольвана при рыбной ловлѣ, которое въ нѣкоторыхъ странахъ еще въ большомъ ходу.

Пикротоксинъ обыкновенно причисляется къ такъ называемымъ индифферентнымъ безазотистымъ органическимъ веществамъ, хотя, по видимому, онъ носитъ скорѣе характеръ слабой кислоты. Кукольванъ содержитъ его, по Гаабе до 5 % своего вѣса. Шелуха плода не содержитъ его; въ ней открыты 2 растительныхъ алкалоида: *менисперминъ* и *параменисперминъ*, которые, однако, считаются неядовитыми. Кромѣ пикротоксина, мнѣ кажется не невѣроятнымъ, что въ продажномъ матеріалѣ находится еще и другое ядовитое вещество, по надлежащихъ изслѣдованій о немъ еще не имѣется.

§ 304. О *симптомахъ* при отравленіяхъ см. Тупуди: *Die Kokkelskörner und das Pikrotoxin*, St. Gallen, 1847 и Фалька: *Beiträge etc* въ *Deutsche Klinik*, 1853, стр. 47. Патологическія измѣненія, находимыя при вскрытіи животныхъ, отравленныхъ пикротоксиномъ, не позволяютъ сдѣлать точныхъ выводовъ о происшедшемъ отравленіи. Переходъ этого яда въ кровь до сихъ поръ еще не доказанъ химическимъ путемъ.

§ 305. Для *открытія* пикротоксина въ пивѣ Герапаль *) даетъ способъ, который основанъ на томъ-же принципѣ, какъ и выдѣ-

*) *Hill Haasall*, Food and its adulterations, London, 1853, стр. 630.

ление стрихнина по Гофману Грэму. Я не могу рекомендовать этого способа, употребленнаго Лёшемъ ¹⁾ для изслѣдованія нѣкоторыхъ сортовъ С. Петербургскаго пива для всеобщаго употребленія, такъ какъ онъ можетъ быть названъ неточнымъ. Удачный результатъ его вполне зависитъ отъ свойства взятаго угля. Гораздо лучше методъ, предложенный Шмидтомъ ²⁾, о которомъ я публиковалъ уже въ 1862 г. нѣсколько изслѣдованій ³⁾. Этотъ способъ основанъ на томъ, что пикротоксинъ не осаждается основнымъ уксусно-кислымъ свинцомъ изъ воднаго раствора и что онъ переходитъ изъ кислаго воднаго раствора въ амиловый алкоголь и эфиръ ⁴⁾. Шмидтъ выпариваетъ испытуемое пиво до густоты сиропа и разбавляетъ его потомъ такимъ количествомъ теплой воды, что получается растворъ едва жидкій, тянущійся и неклекий, къ которому тотчасъ прибавляется хороший животный уголь (отъ 5 до 6 грм. на бутылку пива). Смѣсь настаивается нѣсколько часовъ, фильтруется, уголь промывается и къ слегка нагрѣтому фильтрату прибавляется основной уксусно-кислый свинецъ до тѣхъ поръ, пока не перестанетъ появляться осадокъ. Отфильтрованная жидкость ⁵⁾, объемъ которой равняется, приблизительно, $\frac{1}{3}$ взятаго пива, взбалтывается продолжительное время съ 5 — 10 % амиловаго алкоголя. Давъ достаточное время отстояться, онъ сливается, и операція повторяется съ новымъ количествомъ амиловаго алкоголя. Смѣшанные затѣмъ, амилово-алкогольные вытяжки выпариваются при умеренной теплотѣ, остатокъ обрабатывается слабымъ виннымъ спиртомъ (приблизительно 50% по Тр.) и снова выпаривается. Полученный такимъ образомъ остатокъ растворяютъ, при прибавленіи нѣсколькихъ капель разведенной сѣрной кислоты, въ кипящей водѣ, обезцвѣчиваютъ еще разъ животнымъ углемъ, и охлажденный фильтратъ взбалтываютъ съ эфиромъ, который растворяетъ пикротоксинъ, остающійся послѣ выпари-

¹⁾ Военно-Медицинскій Журналъ, Спб., 1862.

²⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl., т. 1, стр. 304.

³⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl., т. 1, стр. 414.

⁴⁾ Возможность перехода его въ эфиръ изъ кислой воды доказалъ, между прочимъ, уже Гюнцель. См. Arch. f. Pharm., т. 14, стр. 144.

⁵⁾ Если послѣ этого она будетъ всё-таки темнаго цвѣта, то слѣдуетъ повторить обработку углемъ.

ванія ээира. Чтобы получить его совершенно чистымъ и въ присущей ему кристаллической формѣ, его можно повторно перекристаллизовать изъ разведеннаго алкоголя и воды и еще разъ извлечь ээиромъ изъ кислаго воднаго раствора. Шмидтъ получилъ однажды такимъ способомъ 0,4 грм. пикротоксина изъ бутылки пива, въ другой разъ выдѣлилъ пикротоксинъ изъ 6—8 грм. экстракта кукольвана ¹⁾. Я открывалъ даже меньшія количества.

Я измѣнилъ способъ Шмидта тѣмъ, что прибавляю избытокъ основнаго уксуснокислаго свинца, излишекъ котораго осаждаю изъ фильтрата сѣрнистымъ водородомъ; образовавшійся сѣрнистый свинецъ увлекаетъ другія красящія вещества. Этотъ приемъ при изслѣдованіи темныхъ сортовъ пива (портеръ и т. п.) оказалъ мнѣ значительныя услуги. Образовавшійся сѣрнистый свинецъ можно въ послѣдствіи вымыть, высушить и выварить ээиромъ, чтобы извлечь случайно увлеченный пикротоксинъ. То же самое я совѣтую предпринять и съ углемъ, которымъ обезцвѣчивалась жидкость.

Въ послѣдствіи я пробовалъ совершенно обойтись безъ угля. Изъ пива, выпареннаго до густоты сиропа, прибавленіемъ 4—5 объемовъ 90—94% алкоголя были выдѣлены осаждаемая послѣднимъ вещества. Смѣсь оставалась на 24 часа при низкой температурѣ, фильтровалась, алкоголь отгонялся отъ фильтрата, а остатокъ отъ дистиллята, подкисленный разведенной сѣрной кислотой, взбалтывался много разъ съ амиловымъ алкоголемъ или хлороформомъ для извлеченія пикротоксина. Дальнѣйшая обработка вытяжки производилась по способу Шмидта. До обработки амиловымъ алкоголемъ должно жидкость взболтать съ бензиномъ и повторить это разъ или два. По моимъ изслѣдованіямъ, бензинъ (и петролевый ээиръ) не извлекаютъ пикротоксина изъ жидкости, но извлекаютъ постороннія смолистыя вещества и т. п.; хлороформъ легко извлекаетъ его изъ кислыхъ водныхъ растворовъ (см. § 161). Отто употреблялъ для взбалтыванія ээиръ, также и Кёллеръ, на токсикологическія замѣтки о пикротоксинѣ котораго я

¹⁾ А не пикротоксинъ, заключающійся въ 10—12 грм. кукольвана, какъ это говорить Отто. См. первый отдѣлъ работы въ *Pharmaceutische Zeitschrift*.

обращаю внимание читателя¹⁾). О способъ, недавно мною употребленномъ вмѣстѣ съ Юдзиломъ для изслѣдованія пива, я сообщу въ § 329.

§ 306. Изъ прежде сказаннаго объ алкалоидахъ вытекаетъ, что слѣдуетъ опасаться подмѣсей этихъ веществъ. Смѣшиванія съ *морфиномъ* нечего опасаться, такъ какъ послѣдній переходитъ въ амиловый алкоголь только изъ щелочной жидкости, тогда какъ пикротоксинъ уже раньше извлеченъ амиловымъ алкоголемъ изъ кислаго раствора, или же пикротоксинъ не извлекается изъ подщелочнаго раствора въ случаѣ, если обрабатываніе кислой жидкости амиловымъ алкоголемъ было почему бы то ни было пропущено. Пикротоксинъ окрашиваетъ Фрѣдескій реактивъ желтымъ цвѣтомъ. *Теоброминъ* отличается отъ него реакціею на хлорную воду и амміакъ, *папаверинъ* и *нарцисинъ* реакціею на сѣрную кислоту.

§ 307. Пикротоксинъ кристаллизуется изъ воды, а особенно изъ алкоголя, безцвѣтными, гнѣзными, четырехсторонними призмами, которыя соединяются часто въ пучки и обладаютъ шелковымъ блескомъ²⁾ Онъ не разлагается на воздухѣ, растворимъ въ 150 чч. холодной и 25 чч. кипящей воды, легко растворимъ въ подкисленной водѣ, спиртѣ, и эфирѣ, амиловомъ алкоголѣ и хлороформѣ. Тѣдкій амміакъ растворяетъ его также. Пикротоксинъ—нейтральной реакціи, очень горькаго вкуса. Въ теплѣ сплавляется въ желтую массу, при болѣе высокой температурѣ выделяетъ пары запаха карамели и, наконецъ, обугливается.

Въ холодной, концентрированной сѣрной кислотѣ пикротоксинъ растворяется прекраснымъ золотистожелтымъ, даже ша-

¹⁾ Berliner klin. Wochenschrift, Jahrg. 1867, n° 47.

²⁾ Чтобы получить характерные кристаллы, берутъ, по Шмидту, небольшую порцію на темную стеклянную пластинку, обливаютъ алкоголемъ и оставляютъ послѣдній улетучиваться на воздухѣ. Еще лучше, въ тѣхъ случаяхъ, когда желаютъ выкристаллизовать пикротоксинъ и подобныя ему вещества изъ спиртнаго раствора, употребляютъ объективныя стекла, въ серединѣ которыхъ вышлифовано небольшое углубленіе. Покрывъ его тонкимъ стеклышкомъ, мы замечаемъ настолько испареніе, что этимъ дается возможность образованію лучшихъ кристалловъ. Эргардъ (l. c.) замѣтилъ, что водный растворъ пикротоксина, будучи подкисленъ азотной, сѣрной, йодоводородной кислотой и йодомъ, даетъ при выпариваніи рѣзко образованные кристаллы, которые онъ и варисовалъ. Я оставляю нерѣшеннымъ, наблюдалъ ли онъ при этомъ продукты разложенія или кристаллы пикротоксина, образованіе которыхъ было зажедено присутствующими веществами, отчего формы ихъ вышли такъ правильны. Но нельзя говорить о сѣрновисломъ и азотнокисломъ пикротоксинѣ, какъ онъ называетъ эти продукты.

франножелтымъ цвѣтомъ. Растворъ чернѣетъ въ жару. Растворимыя соли барита, желѣза, мѣди, свинца, серебра, золота и платины не осаждаютъ его изъ растворовъ. Въ концентрированной сѣрной кислотѣ окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ отъ слѣдовъ хромокислаго кали; отъ большаго же количества въ бурый. Пикротоксинъ возстановляетъ щелочной растворъ мѣди; растворъ іода не осаждастъ его. Реакція, сообщенная Ланглейемъ¹⁾, не должна быть приписана, какъ онъ увѣряетъ, постороннимъ примѣсямъ, а присуща, какъ и Кёллеръ говоритъ, самому пикротоксину. По Ланглейю слѣдуетъ предполагать пикротоксинъ смѣшать съ тройнымъ количествомъ селитры, смѣсь увлажнить сѣрной кислотой и развести избыткомъ вѣрикаго натроннаго щелока, при чемъ образуется непрозрачное кирпичнокрасное окрашивание. Стрихнинъ не даетъ такой реакціи.

§ 308. Я не имѣю наблюденій относительно *открытія* пикротоксина въ *животномъ организмѣ*, но вышеупомянутого достаточно, чтобы сдѣлать нѣтъ въ данномъ случаѣ.

Сантонинъ.

§ 309. Эта составная часть такъ называемаго питварнаго сѣмени (flores, ошибочно semina cinæ, неполнѣ развитыя цвѣточные почки различныхъ видовъ artemisiae, но не отъ artemisia Wahlianæ Kosteletzky и artemisia Sieberi Bes.) теперь въ большомъ употребленіи въ медицинѣ, какъ глистогонное средство²⁾. Здѣсь слѣдуетъ указать на сантонинъ, такъ какъ, въ самомъ дѣлѣ, въ недавнее время были замѣчены опасныя явленія³⁾ послѣ употребленія его въ большихъ дозахъ и потому что, какъ часто назначаемый медикаментъ, можетъ онъ встрѣтиться въ трупѣ и дать поводъ къ смѣшенію съ другими веществами.

О существенныхъ патологическихъ измѣненіяхъ въ организмѣ, послѣ принятія сантонина, мы знаемъ, что можетъ наступить проходящая желтуха. Вскорѣ послѣ принятія сантонина открывается въ мочѣ вещество, которое окрашивается отъ кали въ яркокрасный цвѣтъ подобно хризофановой кислотѣ. Химическая

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chemie, т. II, стр. 404. См. также Кёллера въ Berlin. klin. Wochenschr., 1867, n° 47.

²⁾ Также иногда въ формѣ natr. santonicum и hydrarg. oxydulat. santonicum

³⁾ The Dubl. quarterly Journal of Medical Science, 1870, ноябрь, стр. 266.

природа вещества, обуславливающего эту реакцию, требует еще дальнейшей разработки ¹⁾.

§ 310. Сантонинъ кристаллизуется безцвѣтными чешуйками или прямоугольными столбиками. Отъ дѣйствія свѣта онъ желтѣетъ (фотосантонинъ). Удѣльный вѣсъ 1,257 (по Альмсу 1,247). Онъ безъ запаха, въ алкогольномъ растворѣ горькаго вкуса. Сантонинъ въ водѣ, особенно на холодѣ, растворимъ очень трудно, легче въ алкоголь (при 17° въ 43 ч. уд. в. 0,818, при 80° въ 2,7 частяхъ) и въ хлороформѣ (4,35 частяхъ). Эфиръ также растворяетъ небольшія количества его (при обыкновенной температурѣ приблизительно 1,71%); разведенныя кислоты неувеличиваютъ замѣтно его растворимости въ водѣ; хлорная же вода растворяетъ сантонинъ, но по прошествіи нѣкотораго времени выдѣляетъ безцвѣтные кристаллы. Концентрированная азотная кислота, затѣмъ уксусная кислота, уд. в. 1,073, и соляная кислота, уд. в. 1,2, растворяютъ его при нагреваніи (Витштейнъ), но при охлажденіи раствора также выдѣляютъ безцвѣтные кристаллы. Водная фосфорная кислота, уд. в. 1,25, растворяетъ его въ теплѣ; прибавленіе воды осаждаетъ его вновь. Концентрированная сѣрная кислота даетъ сначала безцвѣтный растворъ, изъ котораго вода также выдѣляетъ неизмѣненный будто бы сантонинъ. При болѣе долгомъ стояніи растворъ сѣрной кислоты начинаетъ краснѣть съ поверхности, и при доступѣ воды выдѣляются красные или бурые смолистые хлопья. Разведенные растворы кали или натра, а также и ихъ спиртные растворы растворяютъ сантонинъ. Въ послѣднихъ двухъ появляется временное красноватое окрашивание жидкости, которое исчезаетъ по совершенномъ раствореніи сантонина. Алкогольный растворъ его отклоняетъ плоскость поляризаціи вѣско $(\alpha)_D = -230^\circ$. При нагреваніи его до 169°—170° онъ плавится и при охлажденіи представляетъ кристаллическое вещество. Нагрѣвъ нѣсколько выше, получаютъ массу, при охлажденіи некристалличую, но способную къ кристаллизаци при продолжительномъ нагреваніи до 40—50°, а также отъ вліянія паровъ спирта и эфира, равно какъ и отъ смачиванія соляной, уксусной кислотами и проч. возращается вновь. Немного выше своей точки плавленія сантонинъ улетучивается въ видѣ бѣлыхъ паровъ, сгущающихся въ безцвѣтныя иглы. Быстро нагрѣтый сантонинъ, а также его соли бурлятъ, и охлажденная масса даетъ съ алкоголемъ красный растворъ. Марганцовокислое и хромовокислое кали въ присутствіи сѣрной кислоты медленно разлагается сантониномъ.

Сантонинъ обладаетъ свойствами слабой кислоты. Въ растворахъ свободныхъ щелочей получаютъ при охлажденіи соединенія на подобіе солей, растворимыя въ водѣ. Изъ этихъ растворовъ сантонинъ постепенно осаждается отъ прибавленія кислоты. Хлористый кальцій, уксуснокислый свинецъ, желѣзистый купоросъ, хлорное желѣзо, мѣдный купоросъ, азотнокислая закись ртути выдѣляютъ изъ несильномъ разведенныхъ растворовъ соли сантонина соотвѣствующихъ оснований. Его соли съ известью, съ закисью желѣза, свинцомъ, ртутью безцвѣтны, съ окисью желѣза—желтаго цвѣта, съ окисью мѣди—зеленаго.

§ 311. Если сантонинъ будетъ находиться въ предметѣ изслѣдованія, то онъ врядъ ли можетъ служить помѣхою при опре-

¹⁾ См. *Chemisch. Centralbl.*, 10, стр. 1094, дальше, *Kraus, Ueber Wirkungen des Santonins*, Tübingen, 1869 и *Eckmann* въ *Upsala Läkarefört.*, т. V, стр. 237.

дѣленія алкалоидовъ, такъ какъ при настаиваніи съ подкисленной водой она растворяетъ только слѣды его; но, еслибы даже небольшія количества этого тѣла и были взвѣшены въ кислой жидкости, то уже при взбалтываніи съ бензиномъ они были бы извлечены (§ 161, IV) и могли бы быть открыты въ остаткѣ первой бензинной вытяжки. Хлороформъ, бензинъ, эфиръ и амиловый алкоголь не извлекаютъ его изъ щелочныхъ жидкостей; только изъ кислыхъ жидкостей, въ которыхъ онъ содержится, какъ чистый сантонинъ, онъ извлекается вышеупомянутыми жидкостями; легче всего сантонинъ можетъ быть подмѣшанъ, когда, по § 195, производятъ испытаніе на ниперинъ.

При испытаніяхъ съ алкоголемъ на минеральныя, щавелевую, виннокаменную и лимонную кислоты (см. ниже) сантонинъ также перешелъ бы въ растворъ. Незначительная кислотность, которою онъ обладаетъ, вмѣстѣ съ вышеуказанными особенностями, легко предупреждаетъ смѣшеніе. Смѣшеніе съ пикриновой кислотой устраняетъ цвѣтъ послѣдней. При изслѣдованіи на пикротоксинъ, сантонинъ, еслибы онъ находился въ растворѣ въ видѣ соли, былъ бы осажденъ основнымъ уксуснокислымъ свинцомъ. Въ случаѣ, когда было допущено обработываніе свинцомъ, и освобожденный сантонинъ переходитъ изъ подкисленной жидкости въ амиловый алкоголь, трудная растворимость его въ водѣ избавляетъ отъ ошибки. Легче всего сантонинъ могъ бы быть смѣшанъ съ кантаридиномъ. Въ самомъ дѣлѣ, способы, предложенные для отдѣленія послѣдняго, могли бы быть употреблены и для перваго. Но легкая растворимость сантонина въ алкогольъ дала бы возможность отдѣлить его, а нарывная способность кантаридина—отличить отъ перваго.

Кантаридинъ.

§ 312. Кантаридинъ есть главнѣйшая составная часть *шпанскихъ мушекъ* ¹⁾ (*lytta vesicatoria* Fabr. и *lytta Pallasii* Br.) и приготовляемыхъ изъ нихъ фармацевтическихъ препаратовъ (*tinctura, unguentum, oleum infusum, emplastrum cantharidum*),

¹⁾ Продажныя шпанскія мушки содержатъ 0,33—0,32% кантаридина; относительно другихъ нарывныхъ насекомыхъ см. статью *Cooke'a* въ *Pharmaceutical Journ. and. Transact* 1871, въ нѣсколькихъ нумерахъ.

которыхъ дѣйствіе именно и основано на нарывной способности кантаридина. Эта же составная часть находится и въ другихъ видахъ *lytta* и родственныхъ насѣкомыхъ изъ рода *mylabris, meloe*.

Испанскими мушками часто производились и производятся нередко и нынѣ злоупотребленія, которыя даютъ поэтому довольно часто предметъ для судебно-медицинскаго изслѣдованія, именно: порошокъ и настойка этого вещества употребляются часто съ преступнымъ намѣреніемъ ради ихъ мнимаго эротическаго и abortивнаго дѣйствія. И не могу сказать ¹⁾, наблюдалось ли когда-нибудь отравленіе человѣка чистымъ кантаридиномъ съ смертельнымъ исходомъ. Кантаридинъ, какъ въ чистомъ видѣ, такъ и въ соединеніи съ основаніями, дѣйствуетъ очень ядовито. Водные растворы его калийной, натровой и магнезіальной солей въ особенности имѣютъ такое же нарывное дѣйствіе, какъ и самъ кантаридинъ.

§ 313. Между явленіями ²⁾ отравленія отъ внутренняго приема кантаридина или испанскихъ мушекъ должно упомянуть о слѣдующихъ. Сильная рвота, которая обыкновенно слѣдуетъ за отравленіемъ, требуетъ отъ химика обратить особенное вниманіе на извергнутыя массы. Явленія воспаленія всюду, куда проникъ ядъ, какъ-то: въ полости рта, пищевода, желудка и кишкахъ отсутствуютъ рѣдко. Воспаленіе почекъ и мочеиспускательнаго канала наблюдается также, — послѣдняго въ томъ случаѣ, если было испусканіе мочи послѣ отравленія. Воспаленіе почекъ проявляется въ большомъ количествѣ фибринозныхъ свертковъ, въ содержаніи бѣлка и щелочной реакціи мочи. Доказано, что даже при слишкомъ обширномъ наружномъ употребленіи кантаридина (пластыря и въ особенности мази) возможны смертельныя отравленія. При подкожномъ впрыскиваніи небольшихъ количествъ яда и при прямомъ впрыскиваніи въ кровь у собакъ и кошекъ быстро наступаетъ смерть. Если при послѣднемъ употребленіи воспаленіе желудочно-кишечнаго канала и выражено менѣе рельефно, то всё-таки оно рѣдко отсутствуетъ, и, кромѣ того, дѣйствіе

¹⁾ *Шроффъ*, Zeitschr. d. Ges. d. Aerzte in Wien, Jahrg. 11, стр. 490, упоминаетъ объ одномъ фармацевтическомъ опытѣ на человѣкѣ, имѣвшемъ довольно серьезныя послѣдствія.

²⁾ Подробнѣе объ этомъ я сообщалъ въ Pharmaceutische Zeitschr. f. Russland, Jahrg. VI, ст. I, и Beiträge zur gerichtlichen Chemie, стр. 234.

яда доказывається на немъ уже тѣмъ, что смерти предшествуютъ въ большинствѣ случаевъ рвота и сильный поносъ и въ особенности очень сильное отдѣленіе слизи въ кишечникѣ. Воспаленіе почекъ и мочепускательнаго канала даже и при подкожномъ введеніи и впрыскиваніи въ кровь не отсутствуетъ, если вообще дѣло дойдетъ до отдѣленія мочи.

§ 314. Относительно химической природы кантаридина до сихъ поръ были распространены ложныя мнѣнія. Сначала его приписали за алкалоидъ, но съ тѣхъ поръ, какъ доказано въ немъ отсутствіе азота, онъ причисленъ къ такъ называемымъ индифферентнымъ ядамъ. Очень трудная растворимость его въ водѣ была причиною довольно искусственныхъ гипотезъ относительно способа всасыванія его въ организмъ. Опытами, произведенными мною или моими учениками ¹⁾, доказано, что кантаридинъ есть настоящая органическая кислота, довольно легко растворимая въ амміакѣ, калийномъ и натронномъ растворахъ; небольшія количества его поглощаются также сѣрной, фосфорной и молочной кислотами. Такимъ образомъ происшедшія соединенія диффундируютъ весьма легко сквозь животныя перепонки. Даже соли извести, магнѣзіи, глинозѣма и тяжелыхъ металловъ, хотя по большей части и очень трудно, но не совсѣмъ нерастворимы. Растворъ поваренной соли, помѣщенный вмѣстѣ съ кантаридиномъ въ діализаторъ изъ животной перепонки, обуславливаетъ переходъ въ 24 часа такого количества кантаридина, что имъ можно произвести значительные пузырьки. Симптомы, замѣченные нами при отравленіи кантаридиномъ, допускаютъ возможность быстрого перехода его въ кровь. Кажется, что, какъ кислые, такъ и щелочные пищеварительные соки значительно способствуютъ его всасыванію.

Относительно того, что такой переходъ неизмѣннаго кантаридина дѣйствительно существуетъ, что этотъ ядъ даже частію выдѣляется мочою, и что воспаленія почекъ, пузыри и

¹⁾ См. Архивъ Суд. Мед. и Общ. Гигіены, т. I, Pharm. Zeitschr. f. Russl., т. III, стр. 163 и т. VI, стр. 1 и 143.—*Blum*, Beiträge zur Kenntniss des Cantharidins, Magist.-Dissertation, Dorpat, 1863.—*Radecky*, Die Cantharidinvergiftung, Doctordissert., Dorpat, 1866. *Мазунъ*, Die Salze d. Cantharidins mit unorg. Basis, Magist.-Dissert., Dorpat, 1866.

мочепускающего канала вполне объясняются присутствием кантаридина в моче, для всего этого уже существуют необходимые доказательства ¹⁾).

Точно также, как из крови и мочи, мы выделяли яд из печени, почек, сердца, мозга, мышц, а в особенности из содержимого желудка, кишок и испражнений отравленных животных. В вышеупомянутых органах яд открывался и при подкожном введении. Так как при отравлениях кантаридином, на сколько они были исследованы, как и содержимое нижних частей кишок содержали всегда кантаридин, коль скоро остатки зеленых крыльев доказывали, что ядовитое вещество проникало и туда, то при химическом исследовании должно обращать внимание и на эти объекты, так как полного всасывания не происходит в кишечник. Кантаридин мог только тогда быть открыт в моче, когда она реагировала щелочно и содержала бѣлокъ. И никогда не могъ открыть кантаридина в содержимомъ пузыря послѣ мушки; напротивъ, присутствие его в моче послѣ наружнаго употребленія emplastrum или unguenti cantharidum можетъ быть доказано неоспоримо. Петтенкоферъ тоже уже прежде доказалъ присутствие ядовитого вещества в крови мальчика, которому незадолго передъ смертію была поставлена мушка на позвоночникъ. Относительно степені его постоянства противъ разлагающихъ вліяній прежде думали тоже ошибочно. Если кантаридинъ считали за очень непостоянное тѣло, то я могу утверждать, что, совершенно наоборотъ, врядъ ли существуетъ какая-нибудь другая органическая кислота, которая могла бы поспорить въ большемъ постоянствѣ. Прежде, при отравленіяхъ кантаридиномъ, едва осмѣливались его отыскивать, такъ какъ ожидали найти его уже разложившимся. Мы могли добыть кантаридинъ изъ трупа кошки, пролежавшаго послѣ отравленія 84 дня въ тепломъ мѣстѣ, и я не сомнѣваюсь, что даже по прошествіи 6 мѣсяцевъ можно его выделить изъ вырытаго человѣческаго трупа.

§ 315. Кантаридинъ представляетъ интересный примѣръ вещества, которое на нѣкоторыхъ животныхъ (кроликъ, собака, кошка, утка) дѣйствуетъ, какъ сильный ядъ, тогда какъ у другихъ,

¹⁾ См. работу Радецкого и др., Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 6, стр. 1.

не смотря на то, что онъ у нихъ всасывается и въ послѣдствіи выдѣляется, остается, по видимому, безъ всякаго вліянія (ежъ, курицы, индюки и лягушки). Въ мышцахъ курицъ, кормленыхъ шпанскими мушками, кантаридинъ ясно можетъ быть доказанъ. Кошка, накормленная такимъ мясомъ, умерла на нашихъ глазахъ со всѣми признаками отравленія кантаридиномъ.

§ 316. Прежде дѣлано было нѣсколько опытовъ съ цѣлью открыть кантаридинъ при отравленіи, исходя изъ того мнѣнія, что кантаридинъ, какъ индифферентное тѣло, долженъ находится въ объектѣ для изслѣдованія свободнымъ и растворимымъ въ эфирѣ (хлороформѣ); поэтому довольствовались тѣмъ, что объектъ высушивали, толкли и обрабатывали эфиромъ¹⁾, или же, если предметъ изслѣдованія была жидкость, взбалтывали прямо съ эфиромъ и хлороформомъ²⁾. Такой способъ обработыванія не даетъ даже всего кантаридина, заключеннаго въ шпанскихъ мушкахъ.

Ф. и А. Гуземмапъ предлагаютъ въ своемъ руководствѣ способъ отдѣленія кантаридина. Они высушиваютъ изслѣдуемый объектъ, растираютъ его и извлекаютъ алкогелемъ съ эфиромъ. Полученная такимъ образомъ вытяжка выпаривается до небольшого объема, прибавленіемъ магnezіи превращается въ сухую массу и повторно обрабатывается эфиромъ. Послѣ выпариванія эфирнаго раствора долженъ остаться кантаридинъ.

Помимо того, что нѣкоторыя соли кантаридина нерастворимы въ смѣси эфира съ алкогелемъ, я долженъ еще сказать противъ этого способа, что кантаридинъ, будучи смѣшанъ съ магnezіей, превращается въ соль магnezіи, если не всегда весь, то всё-таки болѣею частію; соль же эта въ эфирѣ почти нерастворима.

Прежде, чѣмъ перейти къ обсужденію способовъ, употребляемыхъ для отдѣленія кантаридина, я долженъ обратить вниманіе на нѣкоторыя изъ его особенностей, которыя должны быть разсматриваемы, какъ ихъ основныя положенія. Кантаридинъ, правда, очень трудно растворимъ въ водѣ, однако, растворимъ. Кажется, что именно въ тотъ моментъ, когда онъ выдѣляется крѣпкими кислотами изъ своихъ соединений, онъ растворяется

¹⁾ См., напр., Barruel, въ Annales d'Hyg. publ., 1835, т. 13, стр. 453. Онъ нашелъ его такимъ образомъ въ шоколадѣ и въ одномъ спиртномъ напитокѣ.

²⁾ Tichborne въ Wiltstein's Vierteljahrsschr., 1864, т. 13, стр. 429.

легче. Въ теплой водѣ, въ растворахъ поваренной соли, разведенныхъ кислотѣхъ онъ легче растворимъ, нежели въ холодной дистиллированной водѣ. Бензинъ, эфиръ, хлороформъ, амиловый алкоголь извлекаютъ его изъ кислыхъ водныхъ растворовъ, а также и изъ водныхъ жидкостей, въ которыхъ онъ взвѣшенъ въ свободномъ состояніи. Изъ этого вытекаетъ, что при изслѣдованіи на алкалоиды можно встрѣтить кантаридинъ (§ 161, iv). Поэтому для изслѣдованія на кантаридинъ можно употребить соотвѣтствующія реакціи на алкалоиды. Однако, мы не всегда можемъ быть увѣрены, что весь кантаридинъ извлеченъ изъ изслѣдуемаго объекта настанваніемъ съ разведенной сѣрной кислотой. Основанія, растворимыя въ водѣ, а также окись магнія и цинка превращаются съ кантаридиномъ въ соли, легче растворимыя въ водѣ, чѣмъ самъ кантаридинъ. Изъ раствора этихъ солей кантаридинъ не извлекается ни эфиромъ, ни хлороформомъ и т. д. До сихъ поръ я знаю только одну соль, которая растворима въ хлороформѣ (съ окисью хрома). Кантаридинъ выдѣляется изъ своихъ калийныхъ и натронныхъ солей болѣе крѣпкими кислотами. Только при дѣйствіи амміака, полученная соль превращается, по видимому, иногда въ амидное соединеніе (Мазингъ), въ которомъ кантаридинъ не осаждается кислотами. Это послѣднее соединеніе, которое можетъ иногда образоваться въ тѣлѣ при гніеніи, разлагается при выпариваніи съ избыткомъ кали. Если въ калийномъ растворѣ кантаридина находятся одновременно и жирныя кислоты, то, по насыщеніи раствора сѣрной кислотой, кантаридинъ остается въ жидкости. Сиренная вытяжка шпанскихъ мухъ, разбавленная водою, содержащую сѣрную кислоту, выдѣляетъ растворенный жиръ, который въ этомъ случаѣ также или вовсе не содержитъ кантаридина, или очень мало.

Кантаридинъ самъ по себѣ мало летучъ, но въ значительномъ количествѣ возгоняется, приблизительно, при 180° ; съ водяными же и спиртными парами улетучивается уже при значительно нисшей температурѣ. Дальнѣйшія сообщенія объ этомъ представилъ Реннардъ ¹⁾.

Для отдѣленія кантаридина можно поступать слѣдующимъ образомъ:

¹⁾ *Renard*, Das wirksame Princip im wässrigen Destillate der Canthariden, Dissert., Götting, 1871.

Исследуемые вещества размельчаются, если они не представляют уже однообразной смеси, фарфоровым пестомъ и превращаются съ жженою магнезією и, если необходимо, водою въ однообразную кашницу, которая затѣмъ высушивается въ водяной банѣ. Полученный остатокъ освобождается взбалтываніемъ съ эфиромъ, хлороформомъ и бензиномъ отъ веществъ, растворимыхъ въ нихъ. Эфирный, хлороформный и бензиновый растворы сначала сохраняются, чтобы впоследствии выпарить сообща и исследовать потомъ на нарывную способность. Нерастворимый остатокъ насыщается разведенной сѣрной кислотой (1 : 8—10), кипятится съ нею, приблизительно, 3 минуты, затѣмъ процеживается. Жидкая часть, если въ ней заключена большое количество жировъ, оставляется, всплывшій на поверхность слой жира удаляется, и жидкость затѣмъ продолжительно взбалтывается съ хлороформомъ ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ объема). Хлороформъ сливается, взбалтываніе производится съ новымъ количествомъ, и смешанные хлороформные растворы взбалтываются еще разъ или два съ дистиллированою водою, чтобы удалить растворенную сѣрную кислоту. Затѣмъ хлороформъ отгоняется при возможно низкой температурѣ. Твердая часть массы, прокипяченная съ сѣрной кислотой и оставшаяся на цѣдикѣ, можетъ быть высушена въ водяной банѣ, истолчена и обработана хлороформомъ. Какъ эта вытяжка, такъ и вышеупомянутая, даютъ послѣ отгона хлороформа, болѣе или менѣе значительный, содержащій жиръ остатокъ. Микроскопъ открываетъ въ немъ, въ случаѣ, если только вообще есть кантаридинъ, кристаллическія частички только при существованіи значительныхъ количества яда. Но, если его содержится только 0,00014 грм., то уже и этого количества достаточно, чтобы вызвать образованіе пузырей на кожѣ человека. Когда же въ полученномъ остаткѣ нѣтъ жировъ, то передъ испытаніемъ на нарывную способность прибавляютъ нѣсколько капель миндального масла. Этотъ способъ можетъ быть укороченъ, если не требуется извлечь всего кантаридина изъ упомянутыхъ веществъ. Исследуемый объектъ ¹⁾ прямо вываривается съ алкоголемъ и сильно подкисляется сѣрной кислотой. Для вывариванія

¹⁾ Если послѣдній содержитъ слишкомъ много воды, то большая часть ея выпаривается, а остатокъ измельчается.

можно употребить большую колбу, запирающуюся пробкой, сквозь которую проведена стеклянная трубка въ нѣсколько футовъ длины. Послѣ многочасоваго кипѣнія еще кипящій алкоголь процѣживается съ нерастворимой массой, къ нему прибавляется $\frac{1}{2}$ объема воды и большая часть его отгоняется. Остатокъ перегона охлаждають и продолжительное время взбалтываютъ съ хлороформомъ. Такое извлеченіе хлороформомъ можно повторить нѣсколько разъ; слиты вмѣстѣ хлороформныя вытяжки должны быть подъ конецъ промыты 1 или 2 раза чистой дистиллированной водой и выпарены, удаливъ предварительно всю воду.

При изслѣдованіи мочи можно поступать еще проще. Моча выпаривается до $\frac{1}{2}$ или $\frac{1}{4}$ своего объема, сильно подкисляется сѣрной кислотой и прямо взбалтывается съ хлороформомъ. Только при большихъ количествахъ бѣлка или углекислаго амміака я не совѣтовалъ бы прибѣгать къ такому способу.

Вышеупомянутые способы неудобны, коль скоро требуется открыть кантаридинъ въ крови, мозгу, легкихъ, печени и др. органахъ и, наконецъ, въ мышцахъ. Причина этого лежитъ въ томъ, что нѣкоторые протеиновые вещества имѣютъ способность удерживать кантаридинъ такъ сильно, что растворяющія жидкости извлекаютъ его только послѣ разрушенія ихъ. Большаго труда стоило открыть кантаридинъ именно въ крови, что тѣмъ болѣе покажется страннымъ, что Неттенкоферу удалось, какъ сообщаетъ Буль ¹⁾, открыть его въ крови изъ сердца молодого человека, которому, за нѣсколько дней до смерти, положена была мушка на позвоночникъ. Неттенкоферъ для открытія кантаридина обработалъ ее прямо эвпромъ, и остатокъ послѣ испаренія ээира натянулъ пузыри на конъюнктивѣ кролика ²⁾.

¹⁾ Zeitschr. f. rat. Med. v. Henle и Pfeuffer, 1856, т. VIII, стр. 32.

²⁾ Раденскій переносилъ нѣсколько разъ кантаридинъ содержащіе остатки выпариванія на конъюнктиву кролика; остатки эти вызывали на кожѣ человека или на губахъ котятъ ясные пузыри. Перенесенные же на конъюнктиву, они производили воспаленіе соединительной и роговой оболочекъ, пузырей же на первой онъ никогда не получалъ. Его опыты сходны съ опытами Пучневскаго (De venenis praesertim Cantharidino etc. post in toxicationes in sanguine reperiendis, Diss. inaug., Dorpat, 1858, стр. 116). Послѣдній утверждаетъ, впрочемъ, что часто на соединительной оболочкѣ глаза кролика образуются пузырьки безъ определенной вѣнечной причины, но въ этомъ отношеніи мы не имѣемъ собственныхъ наблюденій.

Слѣдующій методъ давалъ намъ всегда хорошіе результаты при открытіи кантаридина въ крови и вышеизванныхъ органахъ. Изслѣдуемая часть мелко изрѣзывается, если это необходимо, и варится продолжительное время въ фарфоровой чашкѣ съ калийнымъ щелокомъ (часть ѣдкаго кали на 12—15 чч. воды)¹⁾, пока не образуется совершенно однообразная жидкость. Жидкость охлаждается, разбавляется водою на столько, чтобы была не слишкомъ густа, взбалтывается съ хлороформомъ для удаленія постороннихъ примѣсей; сливъ его²⁾, подкисляютъ сѣрною кислотой до сильно кислой реакціи, послѣ чего тотчасъ же смѣшиваютъ съ четвернымъ объемомъ алкоголя въ 90—95% по Тр. Смѣсь нѣкоторое время кипятится, фильтруется еще горячею, и сильно охлажденный фильтратъ фильтруется вновь. Затѣмъ алкоголь отгоняется. Оставшаяся водянистая жидкость вновь обрабатывается хлороформомъ вышеописаннымъ способомъ, сполоснувъ предварительно со стѣнокъ реторты растворимыя въ хлороформѣ вещества. Всѣ полученныя вытяжки хлороформа промываются водою, хлороформъ выпаривается, и полученный остатокъ растворяется въ небольшомъ количествѣ миндальнаго масла для нарывной пробы. Такимъ способомъ я могъ еще отыскать кантаридинъ въ смѣси изъ 0,1 грм. порошка шпанскихъ мушекъ и 100 куб. сант. пищевой смѣси.

Масса, полученная по вышеприведенному способу отъ нагрѣванія съ кали, можетъ быть также подвергнута діализу; диффузатъ насыщаютъ сѣрною кислотой и тотчасъ взбалтываютъ съ хлороформомъ.

Получить кристаллическій кантаридинъ изъ остатковъ вышеизванныхъ органовъ иногда можетъ не удался; важнѣйшая реакція есть его нарывная способность. Ее лучше всего испытывать такимъ образомъ: еще теплый остатокъ растворяется въ маслѣ и имъ пропитываютъ кусокъ такъ называемой англійской корини, которую и прикрѣпляютъ къ груди ланкинымъ пластыремъ³⁾. Сравнительные опыты показали, что если остатокъ въ состояніи произвести воспаленіе соединительной оболочки глаза

¹⁾ Для крови употребляется двойное количество калийнаго щелока.

²⁾ См. *Гуземаннъ* въ *Jahrbücher f. Pharmacie*, т XXX, стр. 1.

³⁾ Гораздо лучше класть ее на грудь, чѣмъ на плечо, такъ какъ здѣсь она лежитъ гораздо покойнѣе и плотнѣе.

у кролика или котенка (у кошек тоже не получается пузырей), то имъ навѣрно можно натянуть на груди пузырь или вызвать сильную красноту. Если мы и допускаемъ, что малѣйшія частицы кантаридина могутъ быть узнаны вслѣдствіе пузырей, которые такой остатокъ натягиваетъ на внутренней поверхности губъ щенятъ и кошекъ (Бретонно), то всё-таки въ большинствѣ случаевъ мы не производили такихъ опытовъ, такъ какъ при значительной болѣзненности, при постоянномъ лизаніи, стираніи пораженнаго мѣста лапами и пр. мы часто не въ состояніи рѣшить, что слѣдуетъ принести прикладыванію кантаридина или другихъ ѣдкихъ веществъ и что самому животному.

Понятно само собою, что, какъ я на это уже выше указалъ, должно позаботиться о томъ, чтобы растворы хлороформа были чисты отъ увлеченной сѣрной кислоты. Можно впасть въ весьма грубую ошибку, если кислота была недостаточно заботливо удалена взбалтываніемъ съ водою.

Если есть основаніе предполагать, что будутъ открыты нѣсколько болѣешія количества кантаридина (приблизительно $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{30}$ грм.), то остатокъ, по отгонѣ хлороформа, слѣдуетъ обработать 10 куб. сант. 90% алкоголя. Этотъ послѣдній вмѣстѣ съ многими посторонними красящими веществами растворитъ столько кантаридина, что осадокъ послѣ выпариванія можетъ произвести пузыри. Большая часть кантаридина, однако, останется нерастворенной и онъ можетъ быть открытъ по своему кристаллическому строенію, трудной растворимости въ водѣ, алкогольѣ, сѣрнистомъ углеродѣ и по растворимости въ хлороформѣ и въ слабыхъ, подогрѣтыхъ калийномъ и натронномъ растворахъ.

§ 317. Кантаридинъ кристаллизуется въ двухъ видахъ: бываютъ прямоугольные, четырехсторонніе столбики съ пазажеными на поверхности четырехсторонними пирамидками, а часто также таблички. Уже прежде было указано на большое постоянство кантаридина и на его отношенія къ теплотѣ. 100 частей алкоголя (99% по Тр.) растворяютъ при 18° Ц. 0,125 частей кантаридина. Такое-же количество сѣроуглерода растворяетъ 0,06 частей, эфира — 0,11 частей, хлороформа — 1,20 ч., бензина—0,20 ч. кантаридина. Хромокислота кали, смѣшанная съ сѣрной кислотой, разлагаетъ кантаридинъ, восстанавливая первое въ зеленую хромокислоту. Напротивъ, марганцовокислота кали въ щелочномъ растворѣ, потомъ йодистоводородная кислота и амальгама натрія остаются безъ вліянія, действуя на спиртный растворъ.

Чтобы доказать дальнѣе присутствіе кантаридина, можно растворить его въ возможно маломъ количествѣ калийнаго или

натроннаго щелока. Растворъ этотъ, при выпариваніи въ водлапой банѣ, долженъ дать кристаллы соли, трудно растворимой въ алкоголь. Ея не слишкомъ разведенный водный растворъ дастъ съ хлористымъ кальціемъ и хлористымъ баритомъ бѣлые кристаллическіе осадки; съ мѣднымъ купоросомъ и сѣрнокислою закисью никкеля—зеленые; съ сѣрнокислою закисью кобальта—красные; съ уксуснокислымъ свинцомъ, хлористою ртутью, азотнокислымъ серебромъ—бѣлые, которые всѣ, кромѣ клиноромбической свинцовой соли, принадлежать къ ромбической системѣ. Хлористый палладій тотчасъ образуетъ желтый, волосообразный кристаллическій осадокъ, за которымъ въ послѣдствіи слѣдуютъ кристаллы, изоморфные солямъ мѣди и никкеля (ср. Мазингъ, I. с.).

§ 318. Какъ *corpus delicti* представляютъ порцію кантаридина или его только-что названные металлическіе осадки. Если не удалось получить ядъ въ чистомъ видѣ, то приходится ограничиться представленіемъ порціи нарывнаго остатка, полученнаго послѣ выпариванія хлороформной вытяжки.

§ 319. Если кантаридинъ выдѣленъ въ чистомъ видѣ, то количество, полученное изъ извѣстной массы объекта, слѣдуетъ промыть алкоголемъ, собрать на взвѣшенной фильтрѣ и взвѣсить. Чтобы судить о томъ, сколько его вообще заключалось въ объектѣ, должно количества, растворенныя въ алкоголь, прибавить къ вышеупомянутому вѣсу, а именно въ количествѣ 0,0025 грм. на каждые 10 к. с. употребленнаго алкоголя ¹⁾).

§ 320. Съ преступной цѣлю употребляется обыкновенно *спиртная настойка* шпанскихъ мушекъ, подмѣшиваемая въ пуншъ и проч. Если требуется открыть ядъ въ такомъ «любвномъ напитокѣ», то слѣдуетъ поступать, какъ и при открытіи его въ мочѣ. Когда настойки шпанскихъ мухъ было прибавлено очень много, то смѣсь эта при покойномъ стояніи выдѣляетъ на поверхности капли зеленого масла, происходящаго изъ шпанскихъ мушекъ, но по большей части необладающаго нарывною способностью, такъ какъ кантаридинъ остается въ водной смѣси.

¹⁾ Если желательно получать кристаллы совершенно чистыми, то его еще можно промыть сѣрнистымъ углеродомъ; тогда на каждые 10 к. с. послѣдняго должно присчитать 0,0085 грм. кантаридина.

§ 321. При отравленіи порошкомъ шпанскихъ мушекъ рѣдко когда не удастся открыть въ содержимомъ кишекъ и калѣ остатка зеленыхъ крылышекъ этихъ животныхъ. Они отыскиваются спустя нѣсколько дней, даже недѣль, въ складкахъ слизистой оболочки желудка и кишекъ. Если ожидаютъ найти большія количества такихъ обломковъ, то ихъ слѣдуетъ собрать смываніемъ водой. Когда послѣ отравленія до смерти прошло нѣсколько времени, то слѣдуетъ куски слизистой оболочки желудка и кишекъ возможно туго натянуть на стеклянную или деревянную пластинку, высушить ихъ и послѣ высушиванія посмотрѣть, не видно ли на нихъ частичекъ съ острыми краями, сверкающихъ зеленоватымъ блескомъ (Пуме). Такъ какъ крылья долго противустоятъ гніенію, то можно найти ихъ въ трупѣ даже спустя нѣсколько мѣсяцевъ послѣ погребенія.

§ 322. Изъ прежде сказаннаго вытекаетъ (§ 314), что не должно въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ кантаридинъ открытъ въ очень малыхъ количествахъ, оставлять безъ вниманія и того, не происходитъ ли онъ отъ употребленнаго мушечнаго пластыря или продолжительнаго втиранія настойки или мази шпанскихъ мухъ. Весьма важенъ также вопросъ, не попалъ ли кантаридинъ, найденный въ объектѣ изслѣдованія, какимъ-нибудь образомъ случайно (съ пищею) (см. § 315).

§ 323. Здѣсь слѣдуетъ еще разобрать, не могутъ ли тѣ способы, которые я предлагалъ для отдѣленія кантаридина, выдѣлить и другіе парывные яды, могущіе быть съ нимъ смѣшаны. Я долженъ это отрицать для всѣхъ извѣстныхъ парывныхъ ядовъ, но крайней мѣрѣ относительно способа, при которомъ производится выпариваніе съ калийнымъ шелокомъ. Изъ парывныхъ веществъ—горючее эфирное масло ¹⁾ частію улетучивается, частью испаряется при вышеупомянутой обработкѣ (§ 82).

¹⁾ Тоже самое можно сказать и относительно *летучихъ острыхъ thuzoma acı* и *bulbus scillae*. Майнъ признаетъ дѣйствующее вещество листьевъ *rhiz toxicodendron* за летучую кислоту. Она довольно сходна съ муравьиной кислотой, но даетъ очень трудно растворимую свинцовую соль и соль закиси ртути, невозстановляющуюся при нагреваніи. Она тоже дѣйствуетъ парывнымъ образомъ (см. Zeitschr. f. Chemie, Jahrg. 1866, стр. 218). Выдѣленіе ея можетъ быть произведено, какъ выдѣленіе уксусной кислоты. О случаѣ отравленія см. въ Jahrb. f. Med., т. 123, стр. 295.

Дѣйствующія составныя части *euphorbii*¹⁾ и *corticis mezerei* точно также не противустоятъ дѣйствию крѣпкаго кали. Анемоноль и анемонины растворяются въ кали и выделяются потомъ изъ его раствора, но послѣ этого теряютъ свою нарывную способность. Оба эти вещества суть составныя части здѣсь растущихъ видовъ *anemone* и *galinculus*. Они летучи. Въ *aqua pulsatillae*, приготовляемой по фармакопее, находится сначала только анемоноль, который можетъ быть полученъ взбалтываніемъ съ эфиромъ. При храненіи *aquae pulsatillae* онъ разлагается на анемониновую кислоту и анемонины, который послѣ этого и можетъ уже быть полученъ взбалтываніемъ съ хлороформомъ.

Кардолъ, нарывное вещество, находящееся въ *apocardium orientale* и *occidentale* (плоды отъ *apocardium occidentale* L. и *semetacarpus apocardium* L.), во всякомъ случаѣ не вполне разлагается отъ непродолжительнаго вліянія калинаго раствора. Дальнѣйшею обработкою алкоголемъ, сѣрною кислотой и хлороформомъ получается вещество, которое можетъ произвести по меньшей мѣрѣ красноту кожи. Но, если заставить концентрированный растворъ кали продолжительное время дѣйствовать на него въ теплотѣ, то онъ вполне разлагается.

Впрочемъ, кардолъ желтаго цвѣта, маслянистъ, безъ запаха, нерастворимъ въ водѣ и легко растворимъ въ алкогольѣ и эфирѣ. Калинный растворъ превращаетъ его въ желтую тягучую массу, краснѣющую на воздухѣ. Его спиртный растворъ сначала безцвѣтенъ; свинцовый уксусъ осаждаетъ этотъ растворъ бѣлымъ цвѣтомъ, краснѣющимъ на воздухѣ.

§ 324. Мы знаемъ, благодаря Реннаду, что летучее вещество, находимое въ испанскихъ мушкахъ, тождественно съ кантаридиномъ, и водный растворъ его, данный животнымъ внутрь, дѣйствуетъ подобно послѣднему. Нагрѣвая смоченный водою порошокъ испанскихъ мушекъ до 100°, оно перегоняется вмѣстѣ съ водяными парами. Въ сообщеніяхъ прежнихъ писателей объ *aqua tofana* почти вездѣ указывается, что этотъ въ свое время страшный ядъ былъ дестиллятъ воды (виннаго спирта) и испанскихъ мушекъ.

¹⁾ См. Flückiger въ Jahrb. f. Pharm., т. 29, стр. 130 и 136.

Проносныя и смолистыя вещества

§ 325. Эти вещества чаще приходится изслѣдовать, какъ подъмѣси къ спиртнымъ жидкостямъ, чѣмъ на частяхъ трупа. Вслѣдствіе этого, а также и потому, что мы весьма мало знаемъ объ ихъ отношеніяхъ въ организмъ животнаго, я разберу преимущественно вопросъ, какъ они открываются въ спиртныхъ напиткахъ.

Чтобы испытать спиртную жидкость на содержаніе въ ней сабура, мирры, смолы яланпы, *agarici laricis*, колоквины и др., известную порцію ея выпариваютъ на водяной банѣ. Сухой остатокъ толчется, освобождается промываніемъ водою отъ растворимыхъ въ ней веществъ и высушивается вновь. При обработываніи затѣмъ эфиромъ или хлороформомъ, они извлекаютъ смолистыя вещества *agarici laricis*, мирры и *scattonii*, тогда какъ смолистыя вещества сабура, колоквины и яланпы неразстворимы въ нихъ.

Смола *agarici laricis* растворима также въ сѣрнистомъ углеродѣ, трудно въ бензинѣ, мало въ водномъ растворѣ соды и неразстворима въ петролевомъ эфирѣ. Кипящій растворъ щавелевой кислоты не извлекаетъ изъ нея ничего. Полученный фильтратъ не измѣняется отъ дубильной кислоты. Смола *agarici laricis* красноватаго цвѣта, очень горька.

Смола мирры (т. е., растворимая въ алкоголь составная часть мирры) растворима въ сѣрнистомъ углеродѣ только на половину, остальная растворяется въ винномъ спиртѣ. Часть, растворимая въ сѣрнистомъ углеродѣ, смоченная послѣ выпариванія 20—25-процентною азотною кислотою, окрашивается фіолетовымъ цвѣтомъ. Водный растворъ соды растворяетъ едва замѣтное количество мирровой смолы. При слабомъ нагреваніи мирровой смолы получается характерный запахъ мирры. Смола мирры не такъ горька, какъ смола *agarici laricis* и ароматнѣе ея на вкусъ.

Смола *scattonii* негорька на вкусъ. Сѣрнистый углеродъ растворяетъ только около двухъ процентовъ ея; растворъ соды — ничего. Если кипятить ее съ азотною кислотою, то она сплывается въ маслянистую массу, которая мало окрашиваетъ азотную кислоту.

Часть остатка, неразстворимая въ эфирѣ и хлороформѣ, можетъ содержать смолистую составную часть сабура, колоквины и

яланы. Въ такомъ случаѣ холодный водный растворъ соды извлекаетъ преимущественно вещества, пропсходящія изъ сабура и колоквины; бѣльшая же часть пегорькой составной части (*настоящей*) *яланы* и *конвольбутины*¹⁾ остаются нерастворенными. Точно также она нерастворима въ эфиръ и бензинъ: въ хлороформѣ растворяется максимумъ 7%. Концентрированная сѣрная кислота окрашиваетъ ее краснымъ цвѣтомъ.

Смола сабура горька на вкусъ и легко растворима въ водномъ растворѣ соды; такой-же растворъ щавелевой кислоты растворяетъ часть ея, которая съ дубильной кислотой даетъ обильный осадокъ. Если кипятить смолу сабура съ азотной кислотой (уд. в. 1,4), то получается желто-красный растворъ. Остатокъ его, освобожденный выпариваніемъ отъ избытка кислоты, растворяютъ въ кипящей водѣ. При этомъ образуется отъ нагреванія съ небольшимъ количествомъ кали и ціанистаго кали темное кровавокрасное окрашиваніе. Тоже самое при нагреваніи съ кали и сѣрнистымъ алюминіемъ или съ кали и винограднымъ сахаромъ. Смола сабура растворяется въ водномъ растворѣ винограднаго сахара, который не растворяетъ растворимое вещество колоквины (см. дальше §§ 331 и 332).

Растворимая въ алкогольъ часть *колоквины* имѣетъ чрезвычайно острый, горькій вкусъ. Бѣльшая часть ея растворима въ растворахъ соды и щавелевой кислоты. Дубильная кислота даетъ въ послѣднемъ желто-бѣлый осадокъ. Это, извлеченное изъ колоквины вещество, растворимо въ азотной кислотѣ въ очень маломъ количествѣ, окрашивая ее желтымъ цвѣтомъ²⁾. Колоцинтинъ окрашивается концентрированной сѣрной кислотой ярко-краснымъ цвѣтомъ, реактивомъ Фрѣде—краснымъ вишнево-краснымъ цвѣтомъ. Приготовляя кислую и щелочную жидкости такимъ-же способомъ, какъ это дѣлается при изслѣдованіи на алкалоиды, можно изъ нихъ извлечь колоцинтинъ бензиномъ или, еще лучше, хлороформомъ, или же амиловымъ алкоголемъ изъ щелочной водной жидкости (§ 161 и дальше § 331).

¹⁾ Стебли *яланы* даютъ смолу (*Jalapinum*), вполне растворимую въ эфиръ и отчасти въ другихъ названныхъ растворяющихъ жидкостяхъ, которая также окрашивается концентрированной сѣрной кислотой краснымъ цвѣтомъ.

²⁾ См. по этому предмету *Hager, Pharm. Central-Halle*, 1865, стр. 58 и *Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chemie*, Jahrg. III, стр. 483.

Тоже самое можно сказать относительно *элатерина*, глюкозида отъ употребляемаго въ медицинѣ *elaterium*. Элатеринъ отличается отъ колоцинтина желтымъ, несходящимъ постепенно въ чистокрасный цвѣтомъ, сообщаемымъ чистой сѣрной кислотой, а также и желтымъ, но не фіолетовымъ цвѣтомъ отъ Фрѣдевскаго реактива (§ 161).

Дѣйствующее вещество гумми-гутта — камбоджевая кислота — растворима въ алкогольѣ и эфирѣ оранжевымъ цвѣтомъ. Отъ разбавленія водой этотъ растворъ желтѣетъ. Кали и натръ измѣняютъ цвѣтъ раствора въ кровавокрасный. Прибавляя къ послѣдней смѣси уксуснокислаго свинца, получаемъ осадокъ изъ камбоджевокислаго свинца.

Острое вещество *испанскаго перца* (капсицинъ), которое также можетъ иногда встрѣтиться при подобномъ изслѣдованіи, есть жидкая смола, растворима въ алкогольѣ, эфирѣ и терпентиномъ масломъ, но трудно растворима въ водѣ. Ее также можно найти при изслѣдованіи на алкалоиды (см. § 161, III), причемъ петролевый эфиръ извлекаетъ ее изъ кислой водной жидкости, а также бензинъ и хлороформъ въ большемъ количествѣ. Алкалоидъ испанскаго перца, открытый Фелетье и подобный конину, отъизкивается, какъ и этотъ послѣдній. Разница между кониномъ и этимъ алкалоидомъ была указана въ прим. къ § 268.

О составныхъ частяхъ гвоздики и пигмента было упомянуто въ прим. къ §§ 235 и 268. О каскарillinъ и абсинтинъ — въ § 161. IV, о пинеринъ — въ § 194. Что касается до первыхъ двухъ, то петролевый эфиръ извлекаетъ изъ ихъ сѣрнокислыхъ водныхъ вытяжекъ заключающееся тамъ эфирное масло. Изъ гвоздичной вытяжки бензинъ, еще лучше, амиловый алкоголь извлекаетъ кристаллизующійся каріофиллинъ, заключенный въ шарообразныхъ желѣзкахъ. Кислая вытяжка пигмента отдаетъ бензину, хлороформу и амиловому алкоголю аморфное вещество, окрашивающееся отъ сѣрной кислоты постепенно въ вишнево-красный цвѣтъ; отъ азотной — иногда въ фіолетовый; изъ щелочной же вытяжки петролевый эфиръ извлекаетъ алкалоидъ, подобный конину. Каскарillinъ и абсинтинъ переходятъ изъ кислыхъ водныхъ вытяжекъ въ бензинъ.

Если въ ликерѣ находится *кроцинъ* — красящее вещество *шафрана*, то его можно осадить основнымъ уксуснокислымъ свин-

цомъ изъ воднаго остатка ликёра, полученнаго послѣ удаленія алкоголя. Свинцовый осадокъ взвѣшивается въ водѣ, разлагается сѣрнистымъ водородомъ, затѣмъ сѣрнистый свинецъ отфильтровывается, а приставшій къ нему крошинъ вываривается алкоголемъ. Алкогольный растворъ, по выпареніи, даетъ желто-красный осадокъ, растворимый въ водѣ и спиртѣ, трудно растворимый въ эфирѣ и съ концентрированной сѣрной кислотой окрашивающійся въ индиго-синій цвѣтъ. Последняя реакція получается также отъ красящаго вещества орлеана, моркови (*daucus carota*) и проч.

Если одно изъ названныхъ здѣсь веществъ будетъ открыто, то для доказательства тождественности найденнаго вещества съ чистымъ матеріаломъ нужно произвести контрольный опытъ.

§ 327. Въ случаѣ происшедшаго отравленія тотчасъ названными смолистыми или глюкозидными веществами въ чистомъ видѣ, можно было бы потребовать извлечь ихъ изъ высушенныхъ, истолченныхъ объектовъ изслѣдованія (рвота, остатки пищи, лѣкарства и содержимое желудка и кишекъ) соответствующими растворяющими жидкостями.

§ 328. Между названными веществами Кёллеръ вмѣстѣ съ Цвикке изслѣдовалъ смолы: *настоящей ялапы*, *jalappa laevis*, *scattonii* и *turpeth*¹⁾. При отравленіи животныхъ *конвольвулиномъ* они нашли его въ рвотѣ и содержимомъ желудка и кишекъ; въ мочѣ и желчи онъ не могъ быть открытъ. Употребленный методъ состоялъ главнымъ образомъ въ извлеченіи высушеннаго объекта кипящимъ алкоголемъ. Экстрактъ, по удаленіи большей части алкоголя, выдѣлил смолу при прибавленіи воды. Смола, очищенная обработкою эфиромъ и бензиномъ, была узнава по своей реакціи на сѣрную кислоту.

Открытіе ялапина въ искусственныхъ смѣсяхъ было произведено подобнымъ-же образомъ, съ тою только разницей, что смола была подъ конецъ растворена въ эфирѣ; растворъ выпаренъ до-суха и обработанъ соляною кислотой, которая оставляетъ жиръ нераствореннымъ. Растворенный въ ней ялапинъ осаждался вновь ѣдкимъ кали (слѣдуетъ избѣгать избытка его); растворъ

¹⁾ N. Jahrb. f. Pharm., т. 32, стр. 1 и Die wirksamen Bestandth. der Convolvulaceen v. G. Zwicke, Inaug.-Dissert., Halle, 1869.

фильтровался; ялапинъ еще разъ растворялся въ эфирѣ, по испареніи котораго онъ вновь растворялся въ кали и взбалтывался опять съ эфиромъ или амиловымъ алкоголемъ. Остающійся при этомъ ялапинъ точно также доказывался реакціею на сѣрную кислоту.

Я нашелъ ¹⁾, что, какъ настоящая, такъ и легкая ялаппа немного растворяются въ подкисленной сѣрною кислотою водѣ; растворенная извлекается амиловымъ алкоголемъ и даетъ съ сѣрною кислотой реакцію, какъ конвольвулинъ и ялапинъ.

Кёллеръ подвергъ изслѣдованію также и *элатеринъ* ²⁾ и открылъ его во рвотѣ и мочѣ отравленныхъ имъ животныхъ. Его методъ открытія сходенъ въ началѣ съ методомъ для конвольвулина. Здѣсь элатеринъ вмѣстѣ съ жиромъ также осаждается водою изъ сгущенной алкогольной вытяжки объекта. Оба отфильтровываются, растворяются въ петролевомъ эфирѣ, который затѣмъ выпаривается; остатокъ растворяется въ водѣ, подкисленной соляною кислотой, фильтруется и взбалтывается съ петролевымъ эфиромъ. Моча, послѣ подкисленія соляною кислотой, прямо обрабатывалась петролевымъ эфиромъ. Крайгъ описалъ случай отравленія человѣка элатериномъ въ Amer. Journ. of Pharm., 1868, стр. 373.

Тиди ³⁾ сообщаетъ объ отравленіи колоцинтиномъ; ему не удалось открыть колоцинтина въ содержимомъ кишкѣ умершей особы. У собакъ онъ открывалъ его въ кишечникѣ, коль скоро смерть быстро слѣдовала за отравленіемъ.

Прибавленіе I-е.

О горькихъ веществахъ, подмѣшиваемыхъ къ пиву.

§ 329. Я здѣсь желалъ бы прибавить перечень органическихъ соединений, которыя въ большинствѣ случаевъ собственно не принадлежать къ ядамъ, но открытіе которыхъ должно входить въ программу дѣйствій судебного химика, такъ какъ эти вещества часто подмѣшиваются къ пиву, съ цѣлью сберечь хмѣль при приготовленіи этого напитка. Въ видахъ того, что подмѣшиваніе ихъ къ пиву производится съ цѣлію обмана публки, а подмѣси

¹⁾ Beitr. zur ger. Chemie, стр. 52.

²⁾ Repertorium f. Pharm., т. 18, стр. 577 и 602.

³⁾ The Lancet, 1868, I, н° 3.

эти не безразличны, потому что хмель прибавляется къ пиву не ради одной горечи, то и поэтому уже государство обязано вмѣшаться въ это дѣло.

§ 330. *Определеніемъ постороннихъ горькихъ веществъ въ пиво* занимался Эндерсъ ¹⁾. Онъ выпариваетъ данное пиво до густоты сиропа, выделяетъ декстрины прибавленіемъ спирта (отъ 3 до 4 объемовъ), фильтруетъ и осаждаетъ эвиромъ сахаръ изъ фильтрата. Профильтрованный эвирно-спиртный растворъ выпаривается, остатокъ растворяется въ алкоголь и, прибавивъ воды, осаждается основнымъ уксуснокислымъ свинцомъ. Осадокъ отфильтровывается, и фильтратъ отставляется на время въ сторону. Промытый осадокъ разлагается сѣрнистымъ водородомъ, полученный сѣрнистый свинецъ отфильтровывается, промывается алкоголемъ, и этотъ фильтратъ вмѣстѣ съ первымъ выпаривается. Остатокъ растворяется въ хлороформѣ и нагревается съ большимъ количествомъ воды до полного улетучиванія хлороформа. Хмельная смола остается нерастворенною и отфильтровывается. Протекаящая жидкость выпаривается до-суха. Содержащійся въ ней лукуллинъ горекъ на вкусъ, кислой реакціи, растворимъ въ алкоголь, эвирѣ и хлороформѣ. Въ слабомъ растворѣ виннаго спирта не осаждается дубильной кислотой, но даетъ осадокъ съ основнымъ уксуснокислымъ свинцомъ. Изъ амміачнаго раствора серебра онъ его не восстанавливаетъ. Фильтратъ отъ перваго свинцоватаго осадка освобождается сѣрнистымъ водородомъ отъ свинца. Полученное сѣрнистое соединеніе послѣдняго отфильтровывается и промывается горячею водою. Фильтратъ и промывная вода насыщаются таниномъ, изгнавъ предварительно избытокъ сѣрнистаго водорода нагреваніемъ. Если танинъ не дастъ въ этомъ растворѣ осадка, то это значитъ, что въ немъ нѣтъ ни абсинтина, ни квассина, ни меніаптина. Въ случаѣ имѣющагося осадка онъ отфильтровывается, смѣшивается съ свинцовыми бѣлами и высушивается. Эта масса кипятится со спиртомъ, а полученная вытяжка, по испареніи спирта, обрабатывается эвиромъ; послѣдній растворяетъ абсинтинъ, растворимый также въ винномъ спиртѣ и большомъ количествѣ горячей воды. Абсинтинъ осаждается изъ такого раствора дубильной кислотой,

¹⁾ Archiv f. Pharm., т. 185, стр. 225.

чего не производит основной уксуснокислый свинецъ. Концентрированная сѣрная кислота растворяетъ осадокъ, при чемъ отъ осторожнаго прибавленія воды къ раствору получается фіолетовое окрашиваніе. Абсінтинъ даетъ осадокъ серебра въ амміачно-серебряномъ растворѣ; эонръ не растворяетъ ни меніантина ни квассина, которое оба растворимы въ спиртѣ. Въ послѣднемъ растворѣ, по прибавленіи воды, дубильная кислота и основной уксуснокислый свинецъ даютъ ту-же реакцію, какъ на абсінтинъ. Меніантинъ возстановляетъ амміачно-серебряный растворъ, квасинъ нѣтъ. Исслѣдованія Гофштедта въ главныхъ чертахъ сходны съ предъидущими ¹⁾. Въ послѣднее время вмѣстѣ съ Кубицкимъ и Юндцилемъ ²⁾ я работалъ надъ этимъ предметомъ, съ цѣлю узнать, нельзя-ли открыть горькія вещества, употребляемыя обыкновенно для подмѣшиванія къ пиву, способомъ, приведеннымъ въ § 161. Результаты вообще отвѣчали ожиданіямъ. Оказалось, что при такой обработкѣ, частію бензинъ, частію хлороформъ, извлекали изъ кислаго раствора слѣдующіе, еще неупомянутые, суррогаты хмѣля. *Квассинъ*, *абсінтинъ*, *эриколинъ*, *меніантинъ*, *кницинъ*, *горькая составная часть erythraeae centaurei* (но не эритроцентаурина) и *горечавки* (но не гентизинъ) и *дафнинъ*. Но нельзя отрицать, что этой обработкой изолируется часть хмѣлевой горечи и известная часть горькаго вещества изъ вытяжки бродившаго солода, и что ихъ присутствіе вредно вліяетъ на чистоту реакціи. На этомъ основаніи мы пробовали, передъ обработкою пива, устранить только-что названныя составныя части его, что, какъ видно изъ § 305, удается сдѣлать основнымъ уксуснокислымъ свинцомъ. Способъ состоитъ въ томъ, что пиво (600—1000 к. снт.) нагревается нѣкоторое время для удаленія большей части углекислоты, затѣмъ прибавляется основной уксуснокислый свинецъ до прекращенія появленія осадка. Послѣдній отфильтровываютъ, къ фильтрату прибавляютъ сѣрной кислоты для удаленія избытка свинца и, профильтровавъ вновь, чтобы удалить сѣрноокислый свинецъ, выпариваютъ, приблизительно, до 200 к.

¹⁾ Jahrb. f. Pharm., 1872, т. 38, стр. 215.

²⁾ Beiträge zur Ermittlung fremder Bitterstoffe im Biere von Kubicki, Dissert., Dorpat., 1873. Ueber Ermittlung einiger Bitterst. im Biere von Jundzill, Dissert., Dorpat., 1873. См. также Arch. f. Pharm., 1874, апрѣль.

сант. Теперь можно приступить къ обработыванію петролевымъ эфиромъ бензиномъ и проч. Этимъ способомъ, который я, въ противоположность къ обыкновенной обработкѣ, назову н^о 2, удастся отдѣлить болышую часть названныхъ горькихъ веществъ гораздо чище, чѣмъ упомянутымъ выше способомъ н^о 1. Понятно, что при тѣхъ горькихъ веществахъ, которые осаждаются основнымъ уксуснокислымъ свинцомъ, должно употреблять послѣдній способъ. Какъ мѣрило точности этого способа, можно привести слѣдующія цифры: при обработкѣ отъ 600 до 1000 сант. пива открывается еще примѣсь: 0,25 lign. quassiae; 1 грм. herbae ledi palustris; 0,1 грм. herbae absinthii, 1 грм. herbae trifolii; 3 грм. herbae cnici benedicti; 2 грм. herbae centaureae minoris; 3 грм. corticis salicis; 0,05 грм. сабура; 0,5 грм. колоквинтовъ; 0,5 грм. fructus cocculi indici; 1 грм. sem. colchici; 3 грм. corticis mezerei; 0,1 грм. fructus capsici annui. Менѣе удовлетворительные результаты получаются съ горечавкой.

§ 331. Ради краткости я представлю результаты, полученные по обоимъ способамъ въ видѣ таблицы, и укажу при этомъ на болѣе важныя реакціи изолированныхъ составныхъ частей.

§ 332. Наконецъ, я помѣщаю здѣсь схему, которой можно держаться при подобныхъ изслѣдованіяхъ. При этомъ подразумѣвается, что оно производится по способу н^о 2. Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ необходимо дальнѣйшее подтвержденіе существованія подмѣси, долженъ быть употребленъ способъ н^о 1.

СХЕМА.

Извлеченіе изъ кислой жидкости.

Остатокъ послѣ петролеваго эфира:

а) Онъ аморфенъ, съ сѣрной кислотой окрашивается сначала бурымъ, потомъ фіолетовымъ и, наконецъ, красно-фіолетовымъ цвѣтомъ. Слѣды абсинтина (§ 330).

б) Онъ аморфенъ, безцвѣтенъ, остраго вкуса и вызываетъ красноту кожи. Сѣрная кислота окрашиваетъ его буро-красноватымъ цвѣтомъ. Слѣды капсицина (§ 268).

в) Онъ аморфенъ, зеленого цвѣта, сѣрная кислота съ сахаромъ окрашиваетъ его въ красный цвѣтъ; серебрянно-амміачный растворъ не даетъ осадка. Смола можжевельныхъ ягодъ.

Название горькаго матерьяла.	Способъ.	Какимъ веществомъ выдѣляется?	Название выдѣленнаго горькаго тѣла.	Видъ его.	Хлористое золото.	Танинъ.	Основный уксуснокислый спиртъ.	Серебряно-аммиачная соль.	Концентрированная сѣрная кислота.	Реактивъ Фреде.	Сѣрая кислота и сахаръ.	Сѣрая кислота съ 3-ю чч. воды при нагреваніи.	Нагрѣтая разведенная сѣрая кислота.	Растворъ такого каліа.	Полугорюхистое желтое при нагреваніи.	Вкусъ.	Примѣчанія.
Квасцы.	I и II.	Бензинъ и хлороформъ.	Квасцы.	Аморфный.	Не даетъ муть. Не восстанавливается.	Осадокъ.	Легкая муть.	Не восстанавливается.	Темнокоричневое окрашиваніе.		Постепенное красное окрашиваніе.		Безъ запаха.		Коричн. окрашиваніе.	Очень горькій.	Красное окрашиваніе съ сѣрной кислотой и сахаромъ, мѣтѣ ясное при способѣ № II.
Ledum palustre.	II.	Тоже.	Эриколина.	Тоже.	Не даетъ муть. Въ теплѣ восстанавливается.	Сѣды муть, которая замѣтнѣе въ остаткѣ отъ хлороформа.	Осадокъ итъ или муть.	Тоже.	Желто-бурый.	Чернобурый.	Постепенное красное окрашиваніе.		Запахъ эриколина.			Довольно горькій.	
Полынь.	I и II.	Тоже.	Абситинъ.	Тоже.	На холодѣ осадокъ. Въ теплѣ восстанавливается.	Осадокъ.	Итъ осадка.	Тоже.	Бурый, потомъ фиолетово-синій.	Бурый, потомъ фиолетово-синій.			Итъ особеннаго запаха.			Горькій.	Соляная кислота, уд. в. 1,133, окрашиваетъ зеленымъ, потомъ синимъ цвѣтомъ.
Трифоль.	I и II.	Бензинъ; хлороформъ въ большемъ количествѣ.	Мениантинъ.	Тоже.	На холодѣ итъ осадка. Въ теплѣ восстанавливается.	Тоже.	Муть или осадокъ.	Восстанавливается.	Бурое окрашиваніе.		Красное красное окрашиваніе.		Запахъ мениантола.			Слабогорькій.	
Spicus benedictus.	I.	Тоже.	Каницинъ?	Тоже.					Кровянокрасное окрашиваніе.							Горькій.	Соляная кислота окрашиваетъ зеленымъ и бурымъ; хлороформодородный газъ краснымъ и бурымъ цвѣтомъ.
Золототысячникъ.	II.	Тоже.	?	Тоже.	Осадокъ итъ. Не восстанавливается.	Осадокъ только въ хлороформной вытяжкѣ.		Не восстанавливается.	Бурое.	Буро-зеленое.	Светловишнево-красное.	Запахъ бензойной кислоты.	Итъ запаха.			Тоже.	Соляная кислота не окрашиваетъ.
	I.	Тоже.	?	Тоже.		Осадокъ.		Восстанавливается.	Бурое окрашиваніе.							Тоже.	Соляная кислота окрашиваетъ зеленымъ, потомъ, при нагреваніи, бурымъ цвѣтомъ.
	II.	Тоже.	?	Тоже.	На холодѣ осадокъ. Не восстанавливается.	Тоже.	Муть.	Восстанавливается въ остаткѣ хлороформной вытяжки.	Тоже.	Тоже.		Тоже.	Напоминаетъ запахъ мениантола.				Соляная кислота растворяетъ бурымъ цвѣтомъ, потомъ чернымъ.
	I.	Тоже.	?	Тоже.		Итъ осадка.			Тоже.					Растворяетъ желтымъ, потомъ бурымъ цвѣтомъ.	Итъ окрашиванія.	Тоже.	Азотная кислота, уд. в. 1,43, растворяетъ красно-бурымъ цвѣтомъ.
Горечавка.	II.	Тоже.	?	Тоже.	Осадокъ итъ. Не восстанавливается.	Хлосевидный осадокъ.	Тоже.	Не восстанавливается.	Коричневое окрашиваніе.				Не даетъ желтого окрашиванія.	При нагреваніи коричн. окрашиваніе.	Бензиновый остатокъ слегка горькій, хлороформн. сильно горькій.	Горькій.	Разведенная сѣрая кислота и двухромовое каліа разлагаются, при нагреваніи, запахъ салициловой кислоты.
	I и II.	Амизовый алкоголь.	Салицинъ.	Тоже.		Не даетъ осадка.			Красное окрашиваніе.	Фиолетов. растворъ.				Бурое окрашиваніе, уже на холодѣ.		Горькій.	Диметиласетонная кислота даетъ хризамминовую кислоту.
Сабуръ.	I и II.	Бензинъ.	Алоэтинъ.	Кристаллическій.	На холодѣ итъ осадка. Въ теплѣ восстанавливается.	Легкая муть.	Красноватая муть.		Красное окрашиваніе, переходящее потомъ въ оранжевое.				Великодушный красный растворъ.			Безъ вкуса.	
	Тоже.	Хлороформъ.	?	Аморфный.	Тоже.	Итъ осадка.							Красно-бурый растворъ.			Слабогорькій.	
Пиреновая кислота.	I и II.	Петролевый эфиръ.	Пиреновая кислота.	Кристаллическій.					Красное окрашиваніе.	Красно-фиолетовое окрашиваніе.	Красное окрашиваніе.					Очень горькій.	Хлорчатая бумага окрашивается; цинистый каліа даетъ изопурпуровую кислоту.
Колоцинтъ.	I.	Бензинъ.	Колоцинтинъ.	Аморфный.		Осадокъ.			Красное окрашиваніе.	Красно-фиолетовое окрашиваніе.	Красное окрашиваніе.					Непріятно горькій.	
	II.	Хлороформъ.	?	Тоже.	Осадокъ итъ. Не восстанавливается.	Тоже.	Муть итъ.		Окрашиваній не даетъ.							Горькій.	Одуриетъ рыбу, очищенный даетъ Ланглевскую реакцію.
Уксусъ.	I и II.	Тоже.	Пикротоксинъ.	Аморфный, но изъ алкоголя кристализуется.	Итъ осадка. Въ теплѣ отчасти восстанавливается.	Итъ осадка.			Желтое окрашиваніе.		Слегка красноватое окрашиваніе.					Тоже.	Азотная кислота даетъ фиолетовое окрашиваніе. Баритовая вода реагируетъ, какъ ядовитое каліа.
Сырое безреженина.	I и II.	Тоже.	Коланицинъ.	Аморфный.	Осадокъ. Не восстанавливается.	Осадокъ.	Легкая муть.		Желто-бурое окрашиваніе.		Постепен. красное окрашив.					Тоже.	Азотная кислота даетъ фиолетовое окрашиваніе. Баритовая вода реагируетъ, какъ ядовитое каліа.
Волыно лыко.	I.	Бензинъ и хлороформъ.	Дифинъ и ир.	Кристаллическій.	Тоже.	Итъ осадка.	Легкая муть.		Бурое окрашиваніе.				Желтый раст.	Не окрашиваетъ зеленымъ цвѣтомъ.	Острый.	Тоже.	Баритовая вода реагируетъ, какъ ядовитое каліа.
Туранскія пороки.	II.	Тоже.	Острая составная часть волыно лыка.	Аморфный.	Тоже.	Итъ осадка.	Легкая муть.		Бурое окрашиваніе.				Не желтое окрашиваніе.	Муть и буроватое окрашив.	Тоже.	Тоже.	Вызываетъ красноту кожи.
	I и II.	Тоже.	Капсичинъ.	Тоже.	Осадокъ итъ. Не восстанавливается.	Итъ осадка, максимум легкая муть.			Красно-бурое окрашиваніе.		Легкая краснота.			Коричневатое окрашиваніе.	Тоже.	Тоже.	Петролевый эфиръ извлекаетъ изъ амизаго раствора летучій алкалоидъ. Распиряетъ зрачки.
Красавка.	I и II.	Бензинъ съ алкоголемъ.	Атропинъ.	Кристаллическій.	Осадокъ. Не восстанавливается.	Концентрированный растворъ осадка.			Безцвѣтн. растворъ; при нагреваніи особ. запахъ.							Горьковатый.	
Белена.	I и II.	Тоже.	Посциданинъ.	Аморфный.	Тоже.	Тоже.			Тоже.							Тоже.	Тоже. Хлористая платина даетъ осадокъ, растворимый въ избыткѣ ея.
Чалибуха.	I и II.	Тоже.	Стрихнинъ.	Кристаллическій.	Тоже.	Тоже.			Тоже.							Очень горькій.	Сѣрая кислота и двухромовое каліа даютъ синій окрашиваніа.
	Тоже.	Тоже.	Бруцинъ.	Аморфный.	Тоже.	Тоже.			Тоже.	Тоже.						Тоже.	Азотная кислота даетъ красный растворъ.
Неожелованная ягода.	I.	Петролевый эфиръ.	Вѣроятно, мочегонная смола.	Тол.		Итъ осадка.	Въ крайнемъ случаѣ муть.	Сыровидн. осадокъ. Не восстанавливается.	Бурое, потомъ оранжев. окрашиваніе.	Зелено-черное окрашиваніе.	Красное красное окрашиваніе.		Слабый запахъ жевательной ягоды.	Окрашиваніа итъ.		Горьковатый.	
	II.	Тоже.															

Тѣ же реакціи, только значительно слабѣе.

Тѣ же реакціи, только значительно слабѣе.

д) Онъ кристалличень, желтаго цвѣта, при нагрѣваніи съ ціанистымъ калиемъ кровяно-краснаго цвѣта. Пикриновая кислота ¹⁾).

Остатокъ послѣ бензина:

А. Кристалличень.

Онъ не горекъ; растворъ кали окрашиваетъ его пурпурно-краснымъ цвѣтомъ; сѣрная кислота окрашиваетъ сначала краснымъ, потомъ оранжевымъ. Алоэтинъ (§ 326).

В. Аморфень.

а) остатокъ, растворенный въ водѣ, не возстановляетъ хлористаго золота и не производитъ въ немъ мути.

α) Таннинъ не производитъ въ водномъ растворѣ осадка; осадокъ остраго вкуса.

1) Сѣрная кислота окрашиваетъ его красно-бурымъ цвѣтомъ. Капсицинъ ²⁾).

2) Сѣрная кислота окрашиваетъ его бурымъ цвѣтомъ. Горечь *darhne* ³⁾).

β) Таннинъ даетъ въ водномъ растворѣ осадокъ; остатокъ горьковатъ или горекъ на вкусъ.

Г. Основной уксуснокислый свинецъ производитъ легкую муть; отъ сѣрной кислоты и сахара едва краснѣетъ.

1) Полуторохлорное желѣзо окрашиваетъ при нагрѣваніи водный растворъ буро-зеленымъ цвѣтомъ; едва горькаго вкуса. Горечь горечавки.

2) Полуторо-хлористое желѣзо даетъ съ воднымъ растворомъ бурое окрашиваніе; особеннаго, почти невыносимо горькаго вкуса. Квассинъ.

II. Основной уксуснокислый свинецъ даетъ обильный осадокъ; сѣрная кислота съ сахаромъ окрашиваютъ красивымъ вишнево-краснымъ цвѣтомъ; слабо-горьковатаго вкуса. Кницинъ ⁴⁾).

¹⁾ Иногда удерживается такъ сильно водною жидкостью, что петролевый бенър ничего не растворяетъ; въ такомъ случаѣ ее приходится открывать по способу Бруннера (§ 397).

²⁾ Слѣдуетъ доказать летучій алкалоидъ (§ 268).

³⁾ Слѣдуетъ отыскивать *darhne* по способу n° 1.

⁴⁾ Поставлю другую порцію шива по способу n° 1.

b) Осадокъ, растворенный въ водѣ, не даетъ осадка съ хлористымъ золотомъ на холоду, но восстанавливаетъ его въ теплѣ.

α) Тапнинъ съ воднымъ растворомъ даетъ легкую муть; серебрянно-амміачный растворъ не восстанавливается.

При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой развивается запахъ эрициноля; реактивъ Фрѣде окрашивается чернобурымъ цвѣтомъ. Сѣрная кислота съ сахаромъ—красивымъ краснымъ. Горечь *ledi*.

ρ) Тапнинъ даетъ въ водномъ растворѣ осадокъ; растворъ серебрянно-амміачной соли восстанавливается.

При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой развивается слабый запахъ меніантола. Горечь *trifolii*.

c) Хлористое золото осаждается на холоду воднымъ растворомъ; въ теплѣ оно не восстанавливается.

При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой (1 объемъ на 5 объемовъ воды) развивается слабый запахъ бензойной кислоты. Горечь *centaurae* ¹⁾.

d) Хлористое золото даетъ на холодѣ въ водномъ растворѣ остатка осадокъ, въ теплѣ оно восстанавливается имъ; сѣрная кислота растворяетъ его сначала бурнымъ цвѣтомъ, потомъ постепенно фіолетовымъ, а послѣ прибавленія воды быстро окрашивается въ красный фіолетовый цвѣтъ. Соляная кислота, уд. в. 1,135, окрашиваетъ его сначала въ зеленый цвѣтъ, потомъ въ прекрасный синій. Абсиптинъ.

Остатокъ послѣ хлороформа:

A. Хлористое золото не даетъ осадка и не восстанавливается.

a) Дубильная кислота не осаждаетъ его. Осадокъ остраго вкуса; сѣрная кислота окрашиваетъ въ темный бурокрасный цвѣтъ; производитъ красноту кожи. Кансицинъ.

b) Дубильная кислота осаждаетъ.

α) Основной уксуснокислый свинецъ даетъ ясный осадокъ.

При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой сначала мутится, потомъ становится бурокраснымъ

¹⁾ Изслѣдуй другую порцію пива по способу n° 1.

и развиваетъ слабый запахъ бензойной кислоты.
Клицинтъ.

β) Основной уксуснокислый свинецъ вовсе не даетъ мути или только весьма легкую.

I. Сѣрная кислота окрашиваетъ бурнымъ цвѣтомъ.

1) Осадокъ горькаго вкуса.

aa) Сильно горькаго вкуса. Квассинъ.

bb) Осадокъ горьковатаго вкуса. Горечь горечавки.

2) Осадокъ остраго вкуса. Горечь *daphne*.

II. Сѣрная кислота окрашиваетъ слабымъ желтымъ цвѣтомъ или вовсе не окрашиваетъ. Горечь колоквиновъ ¹⁾.

В. Хлористое золото не даетъ на холодѣ осадка; но восстанавливается въ теплѣ.

а) Дубильная кислота не даетъ осадка.

1) Дѣйствуетъ на рыбъ опшломляющимъ образомъ, горькаго вкуса. Пикротоксинъ ²⁾.

2) Безъ вкуса или слабо-горькій; растворъ кали окрашиваетъ его красно бурнымъ цвѣтомъ. Составныя части сабура.

б) Дубильная кислота даетъ осадокъ.

α) Серебрянно-амміачный растворъ восстанавливается.

При нагреваніи съ разведенной сѣрной кислотой и реактивомъ Фрѣде получается сильный запахъ мевіантола. Мевіантинъ.

β) Серебрянно-амміачный растворъ восстанавливается.

При нагреваніи съ концентрированной сѣрной кислотой и сахаромъ получается при продолжительномъ стояніи великолѣпный пурпурово-красный цвѣтъ; при нагреваніи же съ разведенной сѣрной кислотой и реактивомъ Фрѣде развивается рѣзкій запахъ эрицинола. Эриколинъ.

¹⁾ Колоквиинъ слѣдуетъ опредѣлять по методу № 1 (§ 327).

²⁾ Чтобы произвести Ланглейевскую пробу, слѣдуетъ очистить попеременно повторнымъ раствореніемъ въ горячей водѣ и взбалтываніемъ съ хлороформомъ. Горькое вещество слѣдуетъ выкристаллизовать изъ алкоголя (§ 307).

С. Хлористое золото осаждаетъ на холодѣ. Въ теплѣ не восстанавливается. Азотная кислота растворяетъ фіолетовымъ цвѣтомъ. Кольхидинъ ¹⁾).

При нагреваніи съ сѣрной кислотой сначала развивается запахъ, напоминающій трифоль, потомъ растворъ становится красно-бурымъ, и вмѣстѣ съ тѣмъ запахъ начинаетъ походить на запахъ бензойной кислоты. Горечь сентаугеае.

Д. Хлористое золото осаждаетъ на холодѣ. Въ теплѣ восстанавливается. Сѣрная кислота окрашиваетъ растворъ бурымъ цвѣтомъ, постепенно переходящимъ въ грязно-фіолетовый. Горечь полыни.

Извлеченіе изъ амміачныхъ растворовъ.

I. Остатокъ послѣ бензина.

1) Расширяетъ зрачки у кошекъ.

а) Хлористая платина не осаждаетъ воднаго раствора. Растворъ съ сѣрной кислотой развиваетъ при нагреваніи особенный запахъ. Атропинъ (§ 208).

б) Хлористая платина, употребленная какъ разъ въ надлежащемъ количествѣ, даетъ осадокъ. Гіосціаминъ (§ 213).

2) Не расширяетъ зрачковъ.

а) Растворъ въ сѣрной кислотѣ даетъ съ обилью перія или двухромокислымъ калиемъ сильное окрашиваніе. Стрихинъ (§ 170).

б) Растворъ въ сѣрной кислотѣ краснѣетъ отъ прибавленія раствора азотной кислоты. Бруцинъ.

II. Остатокъ послѣ амилловаго алкоголя.

(Обработку амилловымъ алкоголемъ слѣдуетъ предпринимать только въ томъ случаѣ, когда подозрѣвается присутствіе салицина).

При нагреваніи съ сѣрной кислотой и двухромокислымъ калиемъ развивается запахъ салициновой кислоты. Салицинъ (§ 194, прим.).

¹⁾ Здѣсь также необходимо очищеніе, подобно упомянутому при пикротоксинѣ (§ 278).

Прибавленіе II.

Рожки.

§ 333. Въ новѣйшее время, хотя и доказали, что дѣйствіе *рожковъ* (*secalis cornuti*) и ихъ фармацевтическихъ препаратовъ (*tinctura, extractum secalis cornuti — ergotinum*) должно быть приписано двумъ алкалоидамъ, содержащимся въ нихъ — эрго-*лину* и эрготину¹⁾; но сообщенныя о нихъ свѣденія еще такъ неполны, что въ настоящее время невозможно основывать доказательства отравленія рожками на выдѣленіи этихъ алкалоидовъ.

§ 334. Съ другой стороны мы имѣемъ въ рожкахъ нѣкоторыя вещества, которыя могутъ быть открыты съ чрезвычайно легкостью тамъ, гдѣ рожки, въ смѣси съ мукою, спечены въ хлѣбѣ и т. п. Одно изъ этихъ веществъ есть *триметиламинъ*, которымъ именно прежде и опредѣлялось содержаніе рожковъ въ мукѣ. Триметиламинъ освобождается при дѣйствіи холоднаго раствора ѣдкаго кали на рожки и узнается, даже въ довольно маленькихъ количествахъ ихъ, по своему характерному запаху селедочнаго разсола. Опытъ обыкновенно производился такъ: данное сухое вещество смѣшивалось въ реактивной трубчкѣ съ растворомъ ѣдкаго кали, уд. в. 1,33; трубочка затыкалась пробкой и оставлялась въ покоѣ минутъ на 10—15, пока не убѣждались, что развился описанный запахъ.

Кромѣ того, что и другія органическія вещества, въ присутствіи ѣдкаго кали, даютъ триметиламинъ, здѣсь слѣдуетъ особенно принять въ соображеніе, что одно распознаваніе запаха есть слишкомъ ненадежное вспомогательное средство при анализѣ и, чтобы судить объ этомъ до нѣкоторой степени точно, необходимо, чтобы мука содержала, по крайней мѣрѣ, 1¹/₂% рожковъ.

§ 335. Лучшіе результаты: по крайней мѣрѣ относительно изслѣдованія муки, даетъ другой способъ, основанный на открытіи составной части рожковъ, растворяющейся въ алкоголѣ, подкисленномъ сѣрной кислотой, краснымъ цвѣтомъ. Пропуская

¹⁾ См. Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. IV, стр. 18, Jahrg. VI, стр. 387 и Pharm. Central-Halle, Jahrg. 12, n° 33.

прежде употреблявшіяся реакціи на названное вещество, я укажу здѣсь на способъ, предложенный для этой цѣли Якоби ¹⁾.

Десять граммъ изслѣдуемой муки два раза обрабатываются 30 грм. кипящаго спирта (90% по Тр.), и спиртъ процѣживается сквозь холстъ. Отъискиваемое вещество нерастворимо въ немъ. Очищенная спиртомъ масса помѣщается въ пробирный стаканчикъ, обливается 10 грм. чистаго виннаго спирта, сильно взбалтывается и отставляется для отстаиванія. На верху находящаяся жидкость должна быть безцвѣтна, въ противномъ случаѣ повторяется операція съ алкоголемъ. Если жидкость безцвѣтна, то прибавляютъ въ эту смѣсь отъ 10 до 20 капель разведенной сѣрной кислоты (1 : 5), сильно взбалтываютъ и отстаиваютъ. Жидкость, находящаяся надъ нерастворенными частями, безцвѣтна, если была взята чистая мука или, самое большее, слабо-желтаго цвѣта. Сравнительными опытами, произведенными каждый съ 10 грм. различной искусственной смѣси муки съ рожками, можно довольно точно опредѣлять количество примѣшанныхъ рожковъ. 1/4% рожковъ въ мукѣ еще открывається такимъ способомъ. Хлѣбъ, содержащій рожки, имѣетъ фіолетовыя пятна.

Вещество, окрашиваемое въ красный цвѣтъ, не можетъ быть извлечено изъ хлѣба. Возможно ли его выдѣлить изъ содержащаго кишекъ—сомнительно. Во всякомъ случаѣ, при произведеніи такого рода опытовъ, необходимо вещество,—нейтрализовать, если то нужно свободную кислоту магнезіей,—высушить, истолочь и обрабатывать спиртомъ до тѣхъ поръ, пока онъ перестанетъ окрашиваться. Вообще врядъ ли придется отъискивать въ остаткахъ трупа рожки, такъ какъ извѣстно, что однократный пріемъ довольно значительнаго количества ихъ переносится безъ вреда. Симптомы же хроническаго отравленія рожками узнаются такъ легко, что еще до смерти паціента прибѣгаютъ къ испытанію его пици. О нахожденіи въ рожкахъ летучаго алкалоида см. § 264, далѣе, Beitr. z. gerichtlichen Chemic, стр. 52.

§ 336. Мука, содержащая сѣмена *rhinanthus major Ehrh.*, *Reichenbachii Dris* и *buccalis Wallr.*, а также *alektorolophus hirsutes*

¹⁾ См. Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 3, стр. 25.—Изслѣдованія о спорыньѣ и о способахъ открытія ея въ мукѣ. Докладъ Е. Шеликана. Kerner, Jahrb. f. Pharm., т. 29, стр. 237.

А//., даетъ красноватый, даже коричнево-фіолетовый хлѣбъ, который, отъ обработки алкоголемъ, содержащимъ сѣрную кислоту, представляетъ вытяжку сине-зеленоватого цвѣта. Вытяжка эта быстро обезцвѣчивается хлорной водой. См. объ этомъ предметѣ статью Людвигъ въ Archiv f. Pharmacie, т. 142 (N. F.), стр. 47. Я могу прибавить изъ собственнаго опыта слѣдующее. Мука, содержащая даже незначительныя примѣси такихъ сѣмянъ, будучи выварена съ алкоголемъ, даетъ желтовато-окрашенную вытяжку. Если нѣсколько времени варить ее съ сѣрной или соляной кислотой, то она тоже окрашивается синимъ, синезеленоватымъ цвѣтомъ (распаденіе раствореннаго ринантина). При отсѣваніи грубой ржаной муки, употребляемой въ Россіи и нѣкоторыхъ мѣстахъ Германіи для печенія чернаго хлѣба, можно открывать въ отсѣвкахъ преимущественно остатки постороннихъ сѣмянъ. Кожура постороннихъ сѣмянъ, при кипяченіи отсѣвокъ съ разведенною сѣрною кислотой, окрашивается въ красный цвѣтъ раньше, чѣмъ ржаная кожура, и потомъ при температурѣ кипѣнія первая становится почти черною, а вслѣдъ за тѣмъ и жидкость дѣлается синею. Разматривая обрабатываемые такимъ образомъ объекты подъ микроскопомъ, видно въ каждой отдѣльной клѣточкѣ зелено-синее красящее вещество. Еще не рѣшено окончательно, должны ли названныя сѣмена считаться вредными.

Сѣмена *melampyrum arvense* L. содержатъ также хромглюкозидъ, сходный съ ренантиномъ, который при кипяченіи съ разведенными кислотами окрашивается фіолетово-бурымъ, даже бурнымъ цвѣтомъ. Спиртнйй растворъ его окрашивается отъ сѣрной кислоты зеленымъ цвѣтомъ ¹⁾. Хлѣбъ, приготовленный съ этими сѣменами, говорятъ, красноватъ, синеватъ, даже чернаго цвѣта; отъ кипяченія съ уксусомъ онъ становится розовато-краснымъ, даже красно-фіолетовымъ.

Хлѣбъ, отъ примѣси сѣмянъ *trifolium arvense* L. — кроваво-краснаго цвѣта; отъ сѣмянъ *bromus secalinus* — чернаго цвѣта. Эти примѣси безвредны.

Сѣмена *agrostemma githago* L., придающія хлѣбу синеватое окрашиваніе и острый горькій вкусъ, содержатъ гитагинъ (сапонинъ), о которомъ уже говорено въ § 299.

¹⁾ Archiv f. Pharm., 1872, т. I (3 R.), стр. 6.

Свѣденія о *lobium temulentum* L. такъ разнорѣчивы, что я, за неимѣніемъ собственнаго опыта, не буду распространяться о немъ.

III. Яды изъ класса тяжелыхъ металловъ.

Общія замѣчанія.

§ 337. Яды, относящіеся къ этой группѣ, суть преимущественно соединенія элементовъ: мышьяка, сурьмы, олова, золота, ртути, мѣди, свинца, серебра, висмута, кадмія, цинка и хрома. Ихъ способъ дѣйствія на животный организмъ во многихъ случаяхъ зависитъ отъ находящихся въ нихъ металлическихъ основаній, такъ что большая часть соединений одного и того-же металла дѣйствуетъ сходнымъ образомъ и, самое большее, что представляетъ только количественныя различія въ дѣйствіи на организмъ. Сила дѣйствія такихъ соединений одного и того-же металла во многихъ случаяхъ находится въ прямомъ соотношеніи съ ихъ растворимостію въ водѣ и жидкостяхъ, встрѣчаемыхъ ими въ тѣлѣ. Иногда, въ относящихся сюда случаяхъ, дѣйствіе металла комбинируется съ дѣйствіемъ какой-либо другой составной части соединения. Многие металлы обладаютъ особеннымъ сродствомъ къ бѣлкамъ, которое обнаруживается всегда, лишь только растворы ихъ приходятъ въ соприкосновеніе съ животными жидкостями или тканями. Иногда въ такихъ случаяхъ можно прямо доказать образованіе труднорастворимаго альбумината. Ближайшее (развѣдающее и раздражающее) дѣйствіе на кишечный каналъ, замѣчаемое нами при нѣкоторыхъ металлическихъ ядахъ, отчасти объясняется именно этимъ обстоятельствомъ. Однако, сказанное не должно означать, чтобы при такихъ ядахъ не было и болѣе отдаленнаго дѣйствія со стороны крови, въ которую они переходятъ отчасти быстро (мышьякъ), отчасти медленно (въ видѣ альбуминатовъ).

Значительная часть, относящихся сюда ядовъ, отличается способностію возбуждать рвоту (сурьма, мѣдь, цинкъ, при извѣстныхъ условіяхъ также и мышьякъ). Если имѣется рвота отъ субъекта, считаемаго отравленнымъ, то она должна быть тщательно сохраняема и изслѣдуема.

Если яды эти должны быть открываемы въ трупѣ умершаго

нѣсколько дней спустя послѣ отравленія, то должно изслѣдовать не только кишечный каналъ, но и другія части тѣла.

Это въ особенности относится къ крови. При медленно протекающемъ отравленіи мышьякомъ или ртутью можетъ даже случиться, что изъ желудка и кишечнаго канала можно извлечь развѣ только слѣды яда. Особенной способностію воспринимать и относительно долго задерживать нѣкоторые металлическіе яды (свинецъ, мѣдь) отличается печень и въ нѣкоторыхъ случаяхъ селезенка; способность эта заслуживаетъ особеннаго вниманія тамъ, гдѣ предполагаются такіа вещества. Наконецъ, подозрѣвая отравленіе какимъ-либо металломъ, должно изслѣдовать мочу, выдѣленную во время болѣзни, и твердыя испражненія. Хотя нельзя отрицать, что всѣ, относящіеся сюда, яды отчасти могутъ поступать въ кровь и находиться въ ней въ теченіи нѣкотораго времени, но относительно нѣкоторыхъ должно признать, что большая часть ихъ удалится изъ тѣла черезъ прямую кишку.

§ 338. Всѣ, относящіеся сюда, яды отличаются тѣмъ, что реакціи ихъ болѣе или менѣе неясны или же совершенно не обнаруживаются во все время, пока они находятся въ смѣси съ органическими веществами. Поэтому вещества, подлежащія изслѣдованію на эти яды (за исключеніемъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ мочи), должны быть подвергаемы предварительной обработкѣ, имѣющей цѣлю, по возможности, устранить вредное вліяніе органическихъ веществъ. Обработка эта различна, смотря потому, на какіе яды приходится изслѣдовать; впрочемъ, смѣси нѣкоторыхъ такихъ ядовъ могутъ быть обрабатываемы по одному и тому-же способу и при томъ такъ, чтобы могли быть произведены важнѣйшія реакціи. Такъ какъ, какъ уже сказано, дѣйствіе какого либо изъ относящихся сюда ядовъ зависитъ преимущественно отъ находящагося въ немъ металла, и такъ какъ въ рѣдкихъ только случаяхъ ядъ можетъ быть выдѣленъ въ чистомъ видѣ, то химическое изслѣдованіе должно быть главнымъ образомъ направлено къ тому, чтобы открыть соотвѣтственный металлъ. Только послѣ этого можно попытаться опредѣлить и ту химическую форму, въ которой ядъ находится или въ которой онъ былъ употребленъ. Если послѣднее не удастся, то должно, по крайней мѣрѣ, постараться

опредѣлить, былъ-ли ядъ употребленъ въ растворимой или нерасстворимой формѣ (§ 17. 6).

Разрушеніе органическихъ примѣсей.

§ 339. Для разрушенія органическихъ примѣсей употребляются нижеизложенные способы, при чемъ, однако, я считаю весьма важнымъ замѣтить, что, кромѣ сообщенныхъ здѣсь, могутъ существовать еще и другіе, менѣе извѣстные и заслуживающіе меньшаго вниманія, способы.

I. *Способъ Фрезениуса и Кабо* ¹⁾. Существенная сторона этого способа основана на разрушеніи органическихъ веществъ посредствомъ хлора, который заставляють образовываться въ самой жидкости взаимодействіемъ соляной кислоты и хлорноватокислаго кали.

Вещество, назначенное для изслѣдованія на металлическіе яды, предполагая, что оно уже достаточно измелчено ²⁾, обрабатывается чистой соляной кислотой, такъ чтобы количество послѣдней было, приблизительно, равно вѣсу взятаго (въ сухомъ видѣ) вещества. Если при этомъ смѣсь не получаетъ вида совершенной жидкости, то прибавляютъ необходимое для этого количество перегнанной воды; для этой цѣли можетъ быть употреблена водная жидкость, служившая для предварительной промывки. Равнымъ образомъ можно употреблять съ этою цѣлю, какъ я замѣтилъ это уже въ § 14, особенно если есть необходимость соблюдать возможную экономію съ имѣющимся матерія-

¹⁾ На основаніи началъ, установленныхъ уже въ 1838 Дюфло и Миллономъ, способъ этотъ былъ сообщенъ въ излагаемой здѣсь формѣ въ 1844. (Annal. d. Chem. u. Pharm., т. 49, стр. 308). Это тотъ-же самый способъ, который съ незначительными только измѣненіями изложенъ въ правилахъ производства судебно-химическихъ изслѣдованій. См. также у *Фрезениуса*, *Anl. zur qualitat. chemischen Analyse*, изданіе 11, стр. 323. — *Otto*, *Anleitung zur Ausmittl. der Gifte*. — *Гузemannъ*, *Handbuch der Toxikologie*, Берлинъ, 1862, стр. 211. — *Дюфло*, *Chem. Apothekerbuch*, Бреславль.

²⁾ Я въ особенности советую обращать вниманіе на то, чтобы растительныя вещества плотной консистенціи (картофель и т. д.) были по возможности измелчаемы, такъ какъ они весьма медленно разрушаются и потому требуютъ напрасной траты времени и матеріала. Последняго должно въ особенности избѣгать потому, что результатомъ этого будетъ избытокъ хлористаго кали въ жидкости, что можетъ имѣть свои неудобства при позднѣйшемъ изслѣдованіи.

ломъ, водные остатки и промывная вода при извлеченіи посредствомъ взбалтываній. Однако, если жидкость была извлекаема посредствомъ эвира, то нужно помнить, что послѣднимъ могли быть извлечены изъ воднаго раствора и нѣкоторые металлическія соли, напр., хлористое золото, сѣлема и т. д. Смѣсь должна быть помѣщена въ фарфоровую чашку или лучше (чтобы уменьшить потерю соляной кислоты и выдѣленіе хлора), въ стеклянную колбу достаточной величины (такъ чтобы она была наполнена, приблизительно, до половины) и нагревается на водяной банѣ съ постепеннымъ прибавленіемъ небольшихъ количествъ хлорноватокислаго кали (около 2 грм. за-разъ). Я рассчитываю прибавленіе бертолетовой соли такимъ образомъ, чтобы на каждые 360 грм. жидкости приходилось отъ 8 до 12 грм. соли, такъ какъ при постепенномъ разогрѣваніи смѣси количество это дѣйствуетъ разрушающимъ образомъ особенно энергично. Затѣмъ, лишь только потемнѣніе жидкости покажетъ, что вся соль уже потреблена и требуется новая прибавка, я прибавляю, время отъ времени, какъ это предписано, приблизительно, по 2 грм. соли. Возможно, что позднѣе потребуются прибавить новое количество соляной кислоты; вообще же слѣдуетъ стараться употреблять возможно меньшія количества, какъ соляной кислоты, такъ и бертолетовой соли. Прибавляя новыя порціи послѣдней, должно принимать ту предосторожность, чтобы жидкость не пѣнилась слишкомъ сильно, что можетъ имѣть послѣдствіемъ выхожденіе жидкой массы изъ сосуда. Конечно, это случается рѣдко, если нагреваніе производится на водяной банѣ; однако, существуютъ нѣкоторые органическія вещества (напр. алкоголь, сахаръ, крахмалъ), которыя, если находятся въ значительномъ количествѣ, особенно располагаютъ жидкость къ образованію пѣны. Временное образованіе пѣны въ спиртныхъ жидкостяхъ часто столь неудобно, что я предпочитаю, разумѣется съ соблюденіемъ всѣхъ необходимыхъ предосторожностей, прежде обработки бертолетовой солью и соляной кислотой, отгонять спиртъ. Если можно ожидать присутствія сурьмы или олова, то для нагреванія должно брать тубулярную реторту съ пріемникомъ. Слѣды хлористыхъ соединений сурьмы и олова, которыя при нагреваніи на водяной банѣ улетучиваются, будутъ сгущаться въ пріемникѣ и затѣмъ могутъ быть снова присоединены къ жидкости.

Абрё ¹⁾ советуетъ сначала наставить жидкость въ теченіи нѣсколькихъ часовъ съ одной соляной кислотой при температурѣ около 100° Ц. и затѣмъ прибавлять, послѣ кипяченія жидкости въ теченіи нѣсколькихъ минутъ, бертолетовой соли. Нельзя отрицать, что вслѣдствіе этого значительное количество находящихся веществъ перейдетъ въ растворъ, въ которомъ хлоръ можетъ дѣйствовать на нихъ болѣе энергично. Однако, этотъ видоизмѣненный опытъ должно производить только въ ретортѣ, снабженной пріемникомъ, въ которомъ можетъ сохраняться улетучивающійся хлористый мышьякъ. Во всякомъ случаѣ въ тотъ моментъ, когда прибавляется хлоровато-кислая кали, должно ожидать сильнаго образованія пѣны.

Разрушеніе органическихъ веществъ можетъ быть считасмо окончаннымъ, когда, послѣ прибавленія послѣдней порціи бертолетовой соли или соляной кислоты, жидкость, получившая желтый цвѣтъ вина, можетъ быть нагреваема въ теченіи $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ часа, не дѣлаясь замѣтно темнѣе. Затѣмъ жидкость нагреваютъ въ фарфоровой чашкѣ до тѣхъ поръ, пока она не перестанетъ обнаруживать рѣзкаго запаха свободного хлора или, что я въ особенности могу рекомендовать, пропускаютъ чрезъ нее въ той-же колбѣ (или ретортѣ), остающейся нагрѣтою, струю промытой углекислоты. Я въ особенности предостерегаю отъ нагреванія веществъ, содержащихъ сурьму или олово, въ фарфоровой чашкѣ, такъ какъ при этомъ хлористыя соединенія этихъ металловъ могутъ быть отчасти потеряны. Пропусканіемъ въ теченіи 1—2 минутъ углекислоты при 60° я избегаю неспрiятнаго нагреванія на водяной банѣ, которое часто можетъ быть продолжасмо въ теченіи получаса, не уничтожал запаха хлора. Затѣмъ фильтруютъ горячую еще жидкость и промываютъ горячей перегнанной водой остатокъ на фильтрѣ. Относительно этой операціи я совершенно присодиняюсь къ мнѣнію тѣхъ, которые требуютъ, чтобы она была производима съ кипящею жидкостью и именно, имѣя въ виду то обстоятельство, что при этомъ условіи имѣющійся свинецъ находится въ растворѣ въ видѣ хлористаго свинца и только при охлажденіи профильтрованной жидкости отчасти

¹⁾ См. *Готье оѣ Клобри*, *Traité de toxicologie*, стр. 56, а также у *Гуземмана*, *Handb. d. Toxic.*, стр. 211.

выдѣляется. Если жидкость въ теченіи предвѣдущей обработки потеряла испареніемъ много воды, то передъ профильтрованіемъ она должна быть приведена къ прежнему объему прибавленіемъ теплой воды. Остатокъ на фильтрѣ пока сохраняется.

Здѣсь не мѣсто входить въ подробное разсмотрѣніе процессовъ разрушенія органическихъ веществъ подѣ влияніемъ хлора; достаточно сказать, что жидкость никогда не освобождается отъ нихъ вполне, но что разрушенія этого въ громадномъ большинствѣ случаевъ все-таки достаточно. Изъ числа болѣе важныхъ органическихъ веществъ, которые не разрушаются или разрушаются только съ большимъ трудомъ при употребленіи описаннаго способа, я назову клѣтчатку и жиръ. Остатки обоихъ веществъ могутъ быть отдѣлены отъ жидкости посредствомъ фильтраціи. Едва ли когда-либо можетъ быть вредно, если остается не вполне разрушеннымъ первое изъ названныхъ веществъ, но жирныя вещества, оставаясь неразрушенными, могутъ иногда оказываться вредными уже и потому, что дѣлаютъ невозможною надлежащую промывку остатка на фильтрѣ. Кромѣ того, они могутъ задерживать также часть металлическаго яда. Въ присутствіи значительныхъ количествъ жирныхъ веществъ мы, напр., не удавалось изъ неокисленной части ихъ извлечь всего мышьяка; впрочемъ, количество послѣдняго, не переходящее въ растворъ, столь мало сравнительно съ задержаннымъ, что въ рѣдкихъ только случаяхъ можетъ быть принято въ соображеніе. Но и это небольшое количество, какъ показано будетъ ниже, можетъ еще быть сдѣлано опредѣлимымъ (см. способъ XI).

Изъ числа металлическихъ ядовъ, которые при употребленіи этого способа переходятъ въ фильтратъ въ опредѣлимой формѣ, я назову слѣдующіе:

а) *Мышьякъ*. Элементъ этотъ, въ какихъ бы соединеніяхъ онъ ни находился въ изслѣдуемомъ веществѣ, получается при правильномъ употребленіи этого способа всегда въ видѣ *мышьяковой кислоты*, т. е., въ формѣ высшего летучаго окисла. Долгое время выражавшіяся опасенія того, что часть мышьяка въ видѣ хлористаго его соединенія можетъ улетучиться и ускользнуть отъ наблюденія, достаточно опровергнуты Шахтомъ ¹⁾ и

¹⁾ Arch. f. Pharm., т. 76, стр. 139.

позднѣ Фрезеніусомъ ¹⁾. Означенное опасеніе имѣетъ мѣсто только тогда, если съ самаго пачала не прибавлено вовсе бертолетовой соли, т. е., изслѣдуемое вещество нагревается нѣкоторое время съ одной соляной кислотой, прежде чѣмъ весь мышьякъ окислится въ мышьяковую кислоту. Впрочемъ, ничто не мѣшаетъ производить нагреваніе съ соляной кислотой и бертолетовой солью въ ретортѣ, снабженной пріемникомъ (см. ниже § 354 и 356).

b) *Сюрма*. Во всякомъ случаѣ, не смотря на довольно высокую температуру кипѣнія хлористой сюрмы, слѣды ея улетучиваются даже и при нагреваніи на водяной банѣ, если разрушеніе органическихъ веществъ производится не въ тубулярной ретортѣ. Далѣе, и здѣсь выгодно фильтровать жидкость горячею. Если жидкость предварительно должна быть разведена водою, то вода должна быть взята горячая, и должно обращать большое вниманіе на то, не появляется ли вслѣдствіе такого разведенія мути (отъ выдѣленія основнаго хлористаго соединенія—альгаротовъ порошокъ). Въ послѣднемъ случаѣ отфильтрованный осадокъ долженъ быть особенно внимательно изслѣдовать на сюрму.

c) *Олово*. Вообще къ нему относится все сказанное о сюрмѣ.

d) *Золото* находится въ жидкости въ видѣ *хлористаго соединенія*.

e) *Ртуть*. При правильномъ употребленіи описаннаго способа она всегда должна находиться въ внешней формѣ своихъ хлористыхъ соединеній, т. е., въ видѣ *сулемы*. Опасеніе, выраженное Шнейдеромъ ²⁾, что часть ртути будетъ находиться только въ видѣ каломели, и что послѣдняя, такъ какъ она трудно растворима, останется на фильтрѣ, я не могу раздѣлять, такъ какъ каломель въ смѣсяхъ съ соляной кислотой и бертолетовой солью, такой

¹⁾ См. Zeitschr. für anal. Chemie., Jahrg. I, стр. 447.—10 грм. мышьяково-кислаго натра были нагреваемы въ тубулярной ретортѣ съ 100 куб. сант. соляной кислоты, удѣльнаго вѣса 1,12, и 200 куб. сант. воды. Первые 40 куб. сант. дестиллата не содержали даже и слѣдовъ мышьяка; слѣдующіе 33 куб. сант. точно также; слѣдующіе затѣмъ 41 куб. сант. содержали слѣды мышьяка и только послѣдніе 57 куб. сант. дестиллата содержали нѣсколько большія количества послѣдняго. Изъ этого слѣдуетъ, что, если только не употреблять слишкомъ концентрированной соляной кислоты и особенно, если испаряющаяся вода будетъ время отъ времени возобновляема, то нельзя опасаться никакой потери мышьяка.

²⁾ Die gerichtliche Chemie, Вьва, 1852, стр. 18.

концентраціи, какъ въ данномъ случаѣ, довольно легко растворима. — Конечно, киноварь, если она находится, можетъ вполне или отчасти избѣгнуть растворенія, но я не знаю, можетъ ли это считаться вреднымъ условіемъ при той индифферентности этого вещества, вслѣдствіе которой мы едва ли можемъ причислить его къ ядамъ. Осадочная черная сѣрнистая ртуть при данныхъ условіяхъ растворима.

f) *Свинецъ*. Въ большинствѣ случаевъ, если фильтрація производится при высокой температурѣ, также почти вполне переходитъ въ растворъ въ видѣ *хлористаго свинца*. И здѣсь я тоже не раздѣляю опасеній, выраженныхъ Шнейдеромъ (1. с.), если только будутъ приняты все, только-что указанныя, мѣры предосторожности. Въ жидкости всегда остается въ большемъ или меньшемъ количествѣ свободная соляная кислота, а послѣдняя дѣйствуетъ на хлористый свинецъ при высокой температурѣ растворяющимъ образомъ. Находящіяся въ жидкости хлористыя соединенія содѣйствуютъ соляной кислотѣ въ означенномъ отношеніи. Какъ извѣстно, при охлажденіи горячаго раствора хлористаго свинца въ соляной кислотѣ часть этой соли выдѣляется и притомъ въ кристаллическомъ видѣ. Поэтому должно обращать особенное вниманіе на то, замѣчается ли при охлажденіи профильтрованной жидкости выдѣленіе какого-либо нерастворимаго вещества; и тамъ, гдѣ это происходитъ, должно замѣтить также, является ли этотъ осадокъ кристаллическимъ. Въ послѣднемъ случаѣ осадокъ отфильтровывается для дальнѣйшаго изслѣдованія на свинецъ (см. § 426). Даже при разведеніи такихъ растворовъ хлористый свинецъ осаждается.

g) *Медь* находится въ жидкости въ видѣ хлористаго соединенія.

h) *Висмутъ*. Хотя металлъ этотъ вообще находится въ видѣ хлористаго соединенія, но должно помнить, что при выпариваніи кислыхъ его растворовъ легко образуется осадокъ, состоящій уже изъ основнаго хлористаго висмута; осадокъ этотъ при названныхъ условіяхъ большею частью является бѣлымъ, аморфнымъ или состоящимъ изъ мелкихъ кристалловъ.

i) *Кадмій, цинкъ, никель, кобальтъ, желѣзо, марганецъ и хромъ* должны находиться въ видѣ хлористыхъ соединеній (солей окиси).

Не переходитъ въ фильтрѣ или, по крайней мѣрѣ, болѣею частію остается нераствореннымъ на фильтрѣ:

к) *Серебро*. Конечно, хлористое серебро не абсолютно нерастворимо въ жидкостяхъ, содержащихъ соляную кислоту и особенно въ такихъ, которыя содержатъ, кромѣ того, хлористыя соединенія щелочныхъ металловъ; однако, въ большинствѣ случаевъ часть хлористаго серебра остается нерастворенной на фильтрѣ. Этотъ остатокъ на фильтрѣ, какъ сказано будетъ въ § 406, можетъ быть подвергнемъ изслѣдованію.

Дальнѣйшее испытаніе, какъ полученныхъ растворовъ, такъ и остатка на фильтрѣ, будетъ описано ниже, послѣ того, какъ будутъ изложены другіе способы, имѣющіе задачей разрушеніе органическихъ веществъ.

II. *Способъ Шнейдера* ¹⁾ сходенъ съ предыдущимъ, съ тѣмъ только отличіемъ, что соляная кислота замѣняется азотной. Хотя я долженъ сознаться, что смѣсь азотной кислоты и бертолетовой соли есть сильное окисляющее средство, которому противостоять только немногія органическія вещества, но къ числу послѣднихъ прежде всего принадлежатъ клетчатка и жиры. Поэтому способъ этотъ не имѣетъ никакого преимущества передъ вышеописаннымъ. Невыгода же, которую онъ представляетъ относительно предыдущаго, заключается въ томъ, что реакція можетъ идти слишкомъ сильно, такъ что изслѣдуемая вещества могутъ выбрасываться. Далѣе нельзя отрицать, что удалить избытокъ азотной кислоты довольно трудно, и что кислота эта при позднѣйшей обработкѣ сѣроводородомъ можетъ разнать послѣдній, что съ одной стороны дѣлаетъ неэффективнымъ большое количество осаждающаго средства, а съ другой присоединяетъ къ осадку значительное количество сѣры. Такъ какъ этотъ способъ имѣетъ въ виду, какъ мнѣ кажется, преимущественно избѣжать потери хлористаго мышьяка, что долгое время считали необходимымъ при употребленіи способа I, то я и не могу признать его особенной пользы, послѣ того, какъ убѣдительно доказано, что такой потери не происходитъ.

Указанія на различные металлы и ихъ соединенія, изложенныя при описаніи I способа, приложимы вообще и здѣсь.

III. *Способъ Вёлера* ²⁾. Изслѣдуемое вещество должно кипятиться съ возможно меньшимъ количествомъ калийнаго щелока до тѣхъ поръ, пока не получится однородной жидкости, которую нѣсколько пересыщаютъ соляной

¹⁾ Die gerichtliche Chemie, стр. 17.

²⁾ Вёлеръ и Заболотъ, Das forensisch-chemische Verfahren bei Arsenikvergiftungen, отдѣльный оттискъ изъ сочиненія Заболотъ Lehrbuch d. gerichtl. Medicin, Берлинъ, 1847.—Способъ этотъ примыкаетъ къ указаніямъ, даннымъ прежде Макелевомъ, далѣе Девержи, Вакенродеромъ, Гмелиномъ, Либихомъ, а также Орфилю, съ тѣмъ только отличіемъ, что названные авторы употребляли для предварительной обработки не бѣлое кали, а соляную кислоту, царскую водку и т. д.

кислотой и въ которую пропускаютъ столько хлора, чтобы жидкость, состоявшая въ закрытомъ сосудѣ 24 часа, издавала еще явственный запахъ хлора. Хлоръ можетъ быть получаемъ изъ перекися марганца съ соляной кислотой или изъ бертолетовой соли и соляной кислоты. Содержанія мышьяка въ реактивахъ не должно опасаться, такъ какъ изъ него тотчасъ-же должна произойти мышьяковая кислота. Газъ долженъ быть промытъ перегнанной водою. Преимущество этого способа передъ I предполагали въ томъ, что дѣйствие хлора проходить при обыкновенной температурѣ, и что улетучиваніе мышьяка и т. д. можетъ быть избѣгнуто. Послѣ того, какъ послѣднее мнѣніе опровергнуто, не остается ничего, что говорило-бы за особенныя преимущества этого способа, требующаго во всякомъ случаѣ очень много времени. Если онъ употребляется, то избытокъ хлора долженъ быть удаленъ до описанной выше обработки сѣроводородомъ.

IV. *Способъ Отто* ¹⁾. Предложенъ первоначально специально для мышьяка. Наставленіе съ водою, сильно подкисленной соляной кислотой, подъ конецъ при температурѣ близкой къ кипѣнію, до тѣхъ поръ, пока жидкость сдѣлается на столько прозрачной, что можетъ быть фильтруема, и въ случаѣ, если это не удастся, пропусканіе хлора. Не говори уже о томъ, что органическія вещества, при простой обработкѣ соляной кислотой, разрушаются гораздо менѣе совершенно, чѣмъ при способѣ I, и потому весьма многія изъ нихъ переходятъ въ осадокъ, здѣсь можно опасаться также и потери мышьяка въ формѣ хлористаго его соединенія. Далѣе, трудно растворимые въ соляной кислотѣ металлы и ихъ соединенія (хлористый свинецъ, хлористое серебро, каломель, пятисѣрный мышьякъ и т. д.) не переходятъ или не вполне переходятъ въ растворъ, такъ какъ жидкость содержитъ менѣе свободной кислоты, чѣмъ при способѣ I. Наконецъ, эти трудно растворимыя вещества остаются на фильтрѣ съ гораздо большимъ количествомъ органическихъ примесей, чѣмъ при способѣ I. Впрочемъ, эти факты указаны уже Фрезениусомъ и Бабо ²⁾, и значеніе ихъ Отто являетъ признаеть.

V. *Видоизмѣненіи предыдущаго способа, предложенныя Друити* ³⁾, одобренныя Брандесомъ ⁴⁾ и разработанныя Дюфло и Гиршемъ ⁵⁾, въ нижеследующемъ видѣ. Подлежащая разрушенію вещь помѣщается въ тубулярную реторту и обливается такимъ-же количествомъ соляной кислоты, уд. вѣса 1,08. Если въ смѣси находятся твердыя вещества, то присоединяется приемникъ, содержащій около 30 грм. воды и затѣмъ реторта нагревается на банѣ изъ раствора хлористаго кальція до тѣхъ поръ, пока перегонится большая часть жидкости. Остатокъ въ ретортѣ разбавляется двойнымъ вѣсовымъ количествомъ спирта (80% по Тр.), процѣживается, промывается спиртомъ, и соединенныя жидкости фильтруются; спиртъ отгоняется изъ филтраты, а то, что остается въ ретортѣ, присоединяется къ первому дистиллату и затѣмъ подвергается дальнѣйшему изслѣдованію. И это видоизмѣненіе главнымъ образомъ имѣетъ въ виду мышьякъ, улетучиваніе котораго въ видѣ хлорис-

¹⁾ Ausmittlung der Gifte.

²⁾ l. c.

³⁾ Къ сожалѣнію, я знаю эту работу только по извлеченіямъ, приводимымъ Дюфло, Гиршемъ и др.

⁴⁾ Arch. f. Pharm., т. 48, стр. 206.

⁵⁾ Das Arsen, seine Erkennung etc., Бреславль, 1842.

таго мышьяка при этомъ избѣгается. Здѣсь еще менѣе, чѣмъ въ предыдущемъ способѣ, можно ожидать, чтобы свинецъ (песмуть, олово, сурьма и др.) переходилъ въ жидкость, подвергаемую изслѣдованію. При употребленіи этого способа, сѣрнистый мышьякъ также остается нераствореннымъ. Онъ не имѣетъ никакихъ преимуществъ, которыя заставляли бы рекомендовать его въ настоящее время.

VI. *Способъ Грама.* Органическія приѣмъ разрушаются азотной кислотой и осаждаются азотнокислымъ серебромъ. Не говоря уже о значительной затратѣ послѣдняго реактива, которой онъ требуетъ, онъ не допускаетъ также отдѣленія серебра. (Олово, часть сурьмы, сѣрнистый мышьякъ и другія вещества не переходятъ въ растворъ, или только тогда, когда употребляется очень крѣпкая кислота).

VII. *Способъ Шнейдера* ¹⁾ и *Файфа* ²⁾. Также имѣетъ въ виду главнымъ образомъ мышьякъ, который онъ стремится получить перегонкой въ видѣ хлористаго мышьяка. Изслѣдуемое вещество помѣщается въ тубулярную ретарту съ значительнымъ количествомъ поваренной соли (Шнейдеръ беретъ сплавленную соль или каменную соль въ кускахъ) и подвергается перегонкѣ съ постепеннымъ прибавленіемъ сѣрной кислоты. Такъ какъ хлористый мышьякъ перегоняется не очень легко, то перегонка должна быть продолжаема довольно долго; сомнительно, чтобы когда-либо онъ могъ быть полученъ при этомъ вполнѣ. Должно избѣгать избытка сѣрной кислоты, въ виду возможности возстановленія ея въ сѣристую кислоту. Другія ядовитые металлы, кромѣ мышьяка (сурьма, олово), должны, по крайней мѣрѣ отчасти, оставаться въ ретортѣ. Довольно значительное количество кислаго сѣрнокислаго натра, который къ нимъ примѣшивается, неблагоприятно для отдѣленія ихъ изъ остатка отъ перегонки ³⁾. Дибихъ ⁴⁾ производитъ перегонку съ концентрированной соляной кислотой, точно также и Лудвигъ ⁵⁾. При этомъ видоизмѣненіи способа, конечно, устраняется послѣднее изъ упомянутыхъ неудобствъ. Тоже самое относится къ способу Зоншенейна ⁶⁾, при которомъ соляная кислота пропускается въ газообразномъ видѣ, а выделяющійся вмѣстѣ съ нею хлористый мышьякъ собирается, частью въ охлаждаемый пріемникъ, частью въ цилиндръ, наполненный водою.

VIII. *Способъ Дангера и Фландика.* Разрушеніе органическихъ веществъ производится концентрированной сѣрной кислотой. Вещество смѣшивается, если оно твердое—прямо, а если жидкое—послѣ выпариванія въ фарфоровой чашкѣ, съ $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{4}$ своего вѣса концентрированной сѣрной кислоты и должно быть нагреваемо до тѣхъ поръ, пока первоначально черная кашица не обратится, наконецъ, въ сухую обугленную массу. Последняя охлаждается, обра-

¹⁾ Jahrb. d. Chem., 1851, стр. 630.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem., т. 53, стр. 103.

³⁾ Хотя сѣрнистый мышьякъ можетъ при этомъ отчасти переходить въ хлористое соединеніе, но иногда уже въ шейкѣ реторты наблюдается обратное превращеніе въ сѣристое соединеніе, которое осѣдаетъ въ видѣ желатаго налета (см. у *Buchner*, Neues Repert. f. Pharm., т. 17, стр. 21). Тоже самое происходитъ при сѣристой сурьмѣ.

⁴⁾ Chem. Centrbl., 1858., n° 20, стр. 303.

⁵⁾ Arch. f. Pharm., т. 97, стр. 23.

⁶⁾ Deutsche Klinik, 1867, n° 3.

бываетъ небольшимъ количествомъ азотной кислоты (или царской водки) и снова выпаривается до-суха. Остатокъ, свободный отъ азотной кислоты, извлекается водою и подвергается дальнейшимъ изслѣдованіямъ. Если при этомъ въ изслѣдуемомъ веществѣ, что должно быть допущено въ большинствѣ случаевъ, находится поваренная соль, то хлористый мышьякъ долженъ улетучиваться; это доказали уже Орфила и Жаксенъ.¹⁾ Предложеніе Берара производить разрушеніе органическихъ веществъ въ ретортѣ невыполнимо вследствие спяльнаго всѣхиванія жидкости. Свинецъ, часть висмута, золото, а также и нѣкоторые другіе ядовитые металлы и ихъ соединенія не переходятъ въ растворъ. Сѣрнистая кислота, происходящая вследствие разложенія сѣрной, могла бы, при недостаточномъ количествѣ азотной кислоты или при недостаточномъ нагреваніи, быть причиной нѣкоторыхъ неблагоприятныхъ обстоятельствъ.

IX. *Видоизмѣненіе способа VIII* ²⁾. Разрушеніе производится посредствомъ смѣси кислотъ азотной и сѣрной, при чемъ нагреваніе должно быть продолжаемо до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе красныхъ паровъ. Хотя здѣсь избѣгается улетучиваніе хлористаго мышьяка, но трудность производства операціи заключается въ томъ, что она продолжается очень долго, пока снова не удалится вся азотная кислота и ея продукты разложенія, и что при этомъ болѣею частью происходитъ крайне неблагоприятное всѣхиваніе, которое можетъ остаться безъ вреда только при употребленіи большихъ сосудовъ. Разрушеніе при этомъ происходитъ, конечно, гораздо полнѣе, чѣмъ при способѣ VIII. Филдъ защищалъ разрушеніе посредствомъ азотной кислоты съ прибавленіемъ небольшого количества сѣрной, а Орфила — употребленіе одной азотной кислоты. Шнейдеръ и другіе предлагаютъ употреблять только разведенную азотную кислоту. Готье дѣ Клабри употреблялъ царскую водку (1. с.) Пфафъ и другіе кипятятъ объектъ съ разведеннымъ калийнымъ щелокомъ, затѣмъ пересыщаютъ жидкость соляной кислотой, фильтровали и изслѣдовали фильтратъ. Селъми обрабатываютъ сначала концентрированной сѣрной кислотой, затѣмъ избыткомъ соды и выпариваютъ жидкость. Остатокъ онъ нагреваетъ до накаливанія въ колбѣ съ длинной шейкой. Тогда какъ сѣрнистая ртуть, возгораясь, осѣдаетъ въ шейкѣ колбы, въ остаткѣ находятся другіе металлы въ видѣ сѣристыхъ соединеній, частію растворимыхъ, частію нерастворимыхъ въ сѣристомъ натріѣ ³⁾.

X. *Способъ обугливанія* ⁴⁾. Высушенное вещество обугливается въ фарфоровомъ тиглѣ при чемъ нѣкоторые соединенія мышьяка, свръмы, ртути, свинца, олова и цинка улетучиваются. Остатокъ долженъ быть извлеченъ водою (съ прибавленіемъ небольшого количества азотной кислоты), и затѣмъ нерастворимыя въ ней вещества сжигаются. Способъ этотъ не можетъ служить при общемъ ходѣ судебно-химическаго анализа, тогда какъ при спеціальномъ изслѣдованіи на нѣкоторые летучія вещества онъ даетъ иногда хорошіе результаты (см. ниже).

¹⁾ Орфила, *Lehrbuch der Toxicologie*, т. I.

²⁾ См. Шнейдера, *Gerichtliche Chemie*, стр. 17, н° 3.

³⁾ *Ber. d. d. ch. Ges.*, (1873) т. 6, стр. 141.

⁴⁾ См. Шнейдера, *Gerichtliche Chemie*, стр. 16.

XI. *Способъ Вёлера и Зибольда* ¹⁾. Изслѣдуемое вещество нагрѣвается въ фарфоровой чашкѣ съ азотной кислотой (приблизительно съ одинаковымъ вѣсомъ) до тѣхъ поръ, пока образуется равномерная кашица; къ послѣдней, послѣ нѣйтрализаціи съ чистымъ ѣдкимъ (или углекислымъ) кали, прибавляется, приблизительно, такое количество селитры ²⁾, чтобы оно равнялось вѣсу изслѣдуемаго вещества (предполагаемаго въ сухомъ состояніи), и вся масса высушивается при постоянномъ помѣшиваніи. Сухой остатокъ помѣщается затѣмъ небольшими порціями въ фарфоровый тигель ³⁾, нагрѣтый до темно краснаго каленія, и при томъ такимъ образомъ, чтобы каждая новая порція прибавлялась не прежде, чѣмъ совершенно сгоритъ (со внешней) предыдущая. Если первая нагрѣваемая порція представляется несовершенно бѣлою, то къ остатку имѣющей сгорѣть массы прибавляется новое количество порошкообразной селитры. *Должно въ особенности слѣдить затѣмъ, чтобы селитры находилось столько, сколько необходимо для совершеннаго окисленія.* При правильномъ употребленіи этого способа можетъ улетучиваться и ускользнуть отъ изслѣдованія только ртуть. Онъ въ особенности пригоденъ тамъ, гдѣ имѣютъ дѣло съ большимъ количествомъ веществъ, въ особенности съ остатками давно уже погребеннаго трупа, въ которомъ отдѣльныя части уже не могутъ быть различны. (Предполагая, что нѣтъ никакого основанія ожидать присутствія ртути). Особенно выгоденъ этотъ способъ тогда, когда послѣ употребленія бертолетовой соли и соляной кислоты (способъ I), остается еще не вполне разрушенный остатокъ. Такъ какъ послѣдній въ многихъ случаяхъ состоитъ преимущественно изъ жировъ,

¹⁾ Das forensisch-chemische Verfahren bei einer Arsenvergiftung. Глава въ руководствѣ судебной медицины Зибольда, явившаяся также въ видѣ отдѣльнаго оттиска, Берлинъ, 1847.—Способъ этотъ, какъ кажется, въ началѣ былъ указанъ Каппомъ и позднѣе былъ устроенъ Орфиою. Вёлеръ придалъ ему употребительную въ настоящее время форму.

²⁾ Готье-дѣ-Клобри (l. c.) предпочитаетъ азотнокислую известь.

³⁾ Въ подлинной статьѣ и у Отто предлагается гессенскій тигель. Я думаю, что особенно, когда работа производится съ небольшими количествами, заслуживаетъ предпочтенія фарфоровый тигель. Только тамъ, гдѣ имѣемъ дѣло съ очень большими количествами, напр., съ остатками цѣлаго трупа, погребеннаго уже нѣсколько лѣтъ назадъ, слѣдуетъ брать *новый* гессенскій тигель, который въ такомъ случаѣ долженъ быть предварительно тщательно вычищенъ (вывариваніе съ кислотами и т. д.).

то можно посоветовать обмывать ихъ прежде всего разведеннымъ калийнымъ щелокомъ и къ этому мылу примѣшать, по крайней мѣрѣ, равное по вѣсу количество (относительно вѣса взятаго остатка) порошкообразной селитры; затѣмъ масса высушивается, и сухой остатокъ сжигается, со вспышками, какъ описано выше. Если при вышеупомянутомъ опытѣ желаютъ избѣгнуть слишкомъ значительнаго скопленія солей въ остаткѣ, что, впрочемъ, въ большинствѣ случаевъ можетъ быть выгодно, то я советую замѣнить часть селитры азотно-кислымъ амміакомъ.

Отдѣльные металлическіе яды, которые могутъ быть въ остаткѣ, будутъ находиться въ немъ болѣею частію въ формѣ ихъ высшихъ степеней окисленія или въ видѣ калийныхъ соединений послѣднихъ. Нѣкоторые металлы, окиси которыхъ разлагаются при высокой температурѣ, развивающейся въ моментъ вспышки, могутъ находиться также и въ восстановленномъ состояніи. Последнее происходитъ особенно тогда, когда, до прибавленія селитры (или азотнокислаго амміака), избыткомъ ѣдкаго кали (или поташа) была произведена явственно щелочная реакція.

Когда сожженная и снова охлажденная масса будетъ измельчена въ порошокъ и прокипчена съ водою, то при этомъ растворятся преимущественно слѣдующія вещества: мышьяково-кислое ¹⁾, сурьмянокислое, оловянокислое и хромовокислое кали, калийная окись свинца и калийная окись цинка. Болѣею частію остаются нерастворенными: окись мѣди, окись висмута, углекислый баритъ, далѣе, золото и серебро ²⁾.

Если вмѣсто калийнаго щелока (поташа) и калийной селитры берутъ натронный щелокъ (соду) и натронную селитру, то получаютъ ту выгоду, что образуются трудно растворимыя натронныя соли сурьмяной и оловянной кислотъ, которыя, при выщелачиваніи горячей водою остаются отчасти нерастворенными.

¹⁾ Если растворъ этотъ долженъ быть изслѣдованъ на мышьякъ по способу Марша, или если желаютъ выделить изъ него нѣкоторые металлы съводородомъ, то прежде всего должно удалить избытокъ азотной и азотистой кислотъ, что достигается выпариваніемъ съ серной кислотой. См. также § 354.

²⁾ Если поддерживается только температура, необходимая для разрушенія органическихъ веществъ, то часть серебра и мѣди можетъ, впрочемъ, оставаться также въ видѣ азотнокислыхъ солей или хлористыхъ соединений, и тогда, по крайней мѣрѣ, часть этихъ веществъ будетъ растворена въ водѣ.

Это довольно важно при сходствѣ нѣкоторыхъ реакцій сюрмы и олова съ реакціями мышьяка.

Въ заключеніе я долженъ замѣтить, что при употребленіи этого способа для изслѣдованія сильно разложившихся труповъ, при чемъ часто находится довольно значительныя количества земли и песку, можно посоветовать отдѣлить, послѣ продолжительнаго кипяченія съ азотной кислотой, большую часть песка отстаиваніемъ и процеживаніемъ.

XII. *Способъ Веррикена* ¹⁾, имѣетъ большія преимущества, такъ какъ пригоденъ для небольшихъ количествъ и доставляетъ металлическій ядъ весьма чистымъ, совершенно свободнымъ отъ органическихъ веществъ. Онъ основанъ на сжиганіи 5 — 10 грм. высушеннаго объекта въ сухомъ кислородѣ; сжиганіе производится въ трубкѣ изъ трудно-плавкаго стекла. Кислородъ доставляется 3 трубками, также изъ трудно-плавкаго стекла, изъ которыхъ одна открывается тотчасъ передъ изслѣдуемой смѣсью, другая въ срединѣ, а третья на концѣ трубки, въ которой производится сжиганіе. Такое устройство имѣетъ цѣлю равномерное распредѣленіе кислорода въ трубкѣ для сжиганія. На противоположномъ концѣ послѣдней находится холодильникъ съ водою, тогда какъ вся трубка, за исключеніемъ того мѣста, гдѣ находится смѣсь, обернута мишурнымъ золотомъ. Нагрѣваніе должно производиться медленно, чтобы смѣсь не воспламенялась, а въ томъ мѣстѣ, гдѣ находятся органическія вещества, оно должно начинаться только тогда, когда остальные части трубки будутъ уже раскалены. Послѣ разрушенія органическихъ веществъ, трубкѣ даютъ охладиться, не прекращая струи газа. Наконецъ, какъ трубка для сжиганія, такъ и газопроводныя трубки промываются горячей концентрированной азотной кислотой и затѣмъ нагрѣтой до кипѣнія водою изъ холодильника. Полученные такимъ образомъ растворы могутъ быть тотчасъ-же изслѣдуемы сѣроводородомъ и т. д. Веррикенъ открывалъ такимъ образомъ мѣдь въ органахъ отравленныхъ животныхъ, даже при 1:40000, свинецъ при 1:50000, ртуть и мышьякъ при 1:50000 и т. д.

¹⁾ Journ. d. Pharm. d'Anvers, 1872, стр. 193 и 241.

Выдѣленіе изъ раствора.

§ 340. Ближайшая операція, которая должна слѣдовать за вышеописаннымъ разрушеніемъ органическихъ веществъ, есть выдѣленіе ожидаемаго металлическаго яда. Предположенная цѣль можетъ быть достигнута различными способами. Можно:

- а) надлежащимъ употребленіемъ электролиза или дѣйствіемъ нѣкоторыхъ металловъ, обладающихъ сильными электроположительными свойствами (цинкъ и въ особенности магній), выдѣлить ядовитый металлъ изъ раствора въ чистомъ видѣ, или
- б) осадить ядовитый металлъ въ формѣ такого соединенія, въ которомъ онъ легко можетъ быть узнать и полученъ въ такомъ видѣ, что становится возможнымъ производство необходимыхъ реакцій для распознаванія.

Для избѣжанія повтореній я удерживаю за собою право подробно изложить способъ, означенный въ пунктѣ а въ послѣдствіи, въ надлежащемъ мѣстѣ.

Цѣли, означенной въ пунктѣ б, мы легко достигаемъ, осаждавая металлы въ видѣ сѣрнистыхъ соединеній. Здѣсь я буду имѣть въ виду только тотъ случай, когда органическія вещества въ изслѣдуемомъ объектѣ разрушаются по способу I или XII, и предоставляю себѣ изложить изслѣдованіе веществъ, получаемыхъ, при употребленіи способа XI, примѣняемаго гораздо рѣже, въ послѣдствіи въ надлежащемъ мѣстѣ (см. § 354). Могутъ встрѣтяться слѣдующія случаи:

I. Жидкость, послѣ разрушенія органическихъ веществъ, совершенно прозрачна или, послѣ процѣживанія, оставляетъ на фильтрѣ только остатокъ, состоящій изъ органической массы. Можно предполагать присутствіе мышьяка, сурьмы, олова, золота, ртути, мѣди, незначительныхъ количествъ серебра и свинца, — далѣе, присутствіе висмута, кадмія, цинка, никеля, кобальта, желѣза, хрома, марганца и барія.

II. Жидкость содержитъ нерастворимыя неорганическія вещества. Есть основаніе допустить присутствіе хлористаго серебра, хлористаго свинца, хлористаго таллія, сѣрнистой ртути, сѣрно-кислаго барита.

Относительно случая I должно далѣе имѣть въ виду:

- а) Появляется-ли при охлажденіи или при разведеніи раствора водою муть (появленіе послѣдней указываетъ на присутствіе

въ растворѣ хлористаго свинца, небольшихъ количествъ хлористаго серебра и хлористаго таллія и, далѣе, соединений сюрьмы и висмута). Полученный осадокъ отфильтровывается и изслѣдуется отдѣльно.

б) Или жидкость и тогда остается прозрачной. Должно въ особенности имѣть въ виду мышьякъ, сюрьму, золото, ртуть, мѣдь, висмутъ, кадмій, цинкъ, никель, кобальтъ, желѣзо, хромъ, марганецъ (баритъ), но въ растворѣ можно также предполагать остатки свинца и даже серебра.

Въ случаѣ, означенномъ въ пунктѣ II, или при появленіи осадка отъ разведенія водою, должно имѣть въ виду:

а) есть-ли нерастворимая часть безцвѣтна, явственно кристаллична и нерастворима въ амміакѣ (хлористый свинецъ);

б) или она аморфна, или не столь явственно кристаллична и даже послѣ долговременнаго дѣйствія свѣта на промытый осадокъ остается безцвѣтной (соединенія сюрьмы и висмута, а также сѣрнокислый баритъ; осадокъ сюрьмы становится отъ сѣроводорода оранжевымъ, осадокъ висмута буровато-чернымъ, сѣрнокислый баритъ остается бозцвѣтнымъ. Первый растворимъ въ виннокаменной кислотѣ, оба послѣдніе нерастворимы);

с) или она аморфна и безцвѣтна, но послѣ промывки водою темнѣетъ отъ дѣйствія свѣта (хлористое серебро. Оно, пока не возстановлено свѣтомъ, легко растворяется въ ѣдкомъ амміакѣ, а также въ растворѣ сѣрноватисто-кислаго патра. Хлористый таллій);

д) или она окрашена (въ красный цвѣтъ — сѣрнистая ртуть и т. д.).

§ 341. Охлажденная и, если нужно, послѣ охлажденія снова профильтрованная жидкость насыщается затѣмъ (промытымъ) сѣроводородомъ.

Примѣчаніе. Такъ какъ въ особенности мышьяковая кислота съ трудомъ превращается отъ дѣйствія сѣроводорода въ соответственное сѣрнистое соединеніе, то недостаточно пропускать сѣроводородъ въ жидкость, приготовленную надлежащимъ образомъ, но безусловно необходимо озаботиться:

1) чтобы жидкость, находящаяся въ стеклянѣ, была совершенно насыщена сѣроводородомъ ¹⁾;

¹⁾ Простаго прибавленія сѣроводородной воды совершенно недостаточно.

2) чтобы она, послѣ того, какъ уже перестаетъ связывать сѣроводородъ, была на долгое время оставлена въ покоѣ въ хорошо закупоренной стеклянкѣ. Потребное для этого время не можетъ быть точно обозначено, оно измѣняется, смотря по природѣ жидкости. Во всякомъ случаѣ для болѣе или менѣе совершеннаго выдѣленія сѣрнистаго мышьяка необходимо нѣсколько дней. Никогда нельзя считать процессъ окончившимся, пока осадокъ не оседетъ вполне на дно или стѣнки стеклянки, такъ чтобы находящаяся надъ нимъ жидкость сдѣлалась совершенно прозрачной. Подогреваніе по временамъ жидкости способствуетъ выдѣленію, но не можетъ быть советуемо; переходить при этомъ температуру $48-50^{\circ}$ Ц. не уместно. Если жидкость не вполне насыщена сѣроводородомъ, то уже при 35° мышьякъ можетъ постепенно снова переходить въ растворъ. Если жидкость была нагреваема, то послѣдующимъ пропусканіемъ сѣроводорода въ охлажденную жидкость достигаютъ того, чтобы она снова была насыщена ¹⁾).

Способъ съ бертолетовой солью и соляной кислотой, какъ уже замѣчено выше, разлагаетъ не всѣ органическія вещества; въ то время, какъ жиры могутъ быть отфильтрованы въ нерастворимой формѣ, въ жидкости могутъ оставаться растворенными значительныя количества веществъ содержащихъ углеродъ, отчасти, вѣроятно, въ соединеніи съ хлоромъ (хлорозамѣщенія другихъ органическихъ соединений). Довольно значительная часть этихъ растворенныхъ веществъ, равно какъ и окись желѣза, если находится, также разлагаются сѣроводородомъ, и часть происходящихъ при этомъ продуктовъ разложенія, какъ органическихъ веществъ, такъ и сѣроводорода (свободная сѣра), постепенно выдѣляется въ нерастворимой формѣ, въ видѣ желтаго или буроваго осадка. Я, по моимъ наблюденіямъ, не могу считать этого обстоятельства одной изъ невыгодъ способа, но, напротивъ, держусь того взгляда, что при соблюденіи всѣхъ предосторожностей,

¹⁾ Хотя нѣкоторое время думали, что впоследствии—прежде, чѣмъ сѣрнистый мышьякъ будетъ отфильтрованъ,—избытокъ сѣроводорода долженъ быть удаленъ нагреваніемъ, но Беккеръ (Arch. f. Pharm., т. 36, стр. 287) показалъ, что это не только не полезно, но—такъ какъ небольшія количества сѣрнистаго мышьяка могутъ снова переходить въ растворъ—даже и не должно быть допускаемо.

приведенных при описаніи способа 1, появленіе этого осадка можно считать моментомъ, скорѣе благопріятствующимъ одновременному выдѣленію нѣкоторыхъ сѣрнистыхъ металловъ, особенно сѣрнистаго мышьяка, чѣмъ препятствующимъ ему. Обстоятельство это заслуживаетъ вниманія только въ томъ отношеніи, что при этомъ потребляются значительныя количества сѣроводорода, недействующихъ, конечно, для выдѣленія металла. Поэтому является необходимымъ жидкость, простоявшую послѣ пропусканія сѣроводорода 24 часа, еще разъ насытить этимъ газомъ. Впрочемъ, см. § 356, особенно сказанное тамъ объ окиси желѣза.

Осадокъ, полученный отъ сѣроводорода, долженъ быть отфильтрованъ и промытъ сначала насыщенною сѣроводородной водой, азатѣмъ 2 или 3 раза перегнанной водой ⁴⁾.

Получается осадокъ:

Желтый	<i>Мышьякъ</i> ; отфильтрованный и промытый осадокъ растворимъ въ амміакѣ и сѣрнистомъ аммоніѣ и нерастворимъ въ умѣренно концентрированной соляной кислотѣ.
	<i>Олово</i> ; осадокъ нерастворимъ въ амміакѣ, растворимъ въ сѣрнистомъ аммоніѣ, а при нагреваніи также и въ умѣренно концентрированной соляной кислотѣ.
	<i>Кадмій</i> ; осадокъ нерастворимъ въ амміакѣ и сѣрнистомъ аммоніѣ, но растворимъ въ умѣренно концентрированной теплою соляной кислотѣ; растворяется въ кипящей разведенной сѣрной кислотѣ (1:5).
Оранжевый	<i>Сурьма</i> ; осадокъ относится также, какъ осадокъ олова.
Бурый	<i>Золото</i> ; осадокъ нерастворимъ въ амміакѣ, растворимъ въ сѣрнистомъ аммоніѣ, въ соляной кислотѣ трудно растворимъ, въ царской водкѣ легко.

⁴⁾ Сравнительно съ сообщеннымъ здѣсь приемамъ осажденія нѣкоторые другія способы, особенно способъ, предложенный первоначально Валентиномъ Розе (см. *Otto*, *Ausmittelung*, 2 издание, стр. 47), являются менѣе точными и потому описаніе ихъ было бы излишне.

Чернобурый Висмутъ; осадокъ нерастворимъ въ аммоніѣ и сѣрнистомъ аммоніѣ, но растворимъ въ соляной кислотѣ.

Ртуть; осадокъ растворяется въ сѣрнистомъ аммоніѣ мало, въ сѣрнистомъ калиѣ легко, въ соляной кислотѣ трудно, въ царской водкѣ легко.

Серебро (слѣды); осадокъ нерастворимъ въ сѣрнистыхъ щелочахъ, трудно растворяется въ умѣреннно концентрированной соляной кислотѣ и легче въ азотной кислотѣ обыкновенной концентрации.

Черный *Свинецъ*; относится также, какъ осадокъ отъ серебра. До тѣхъ поръ, пока жидкость ненасыщена сѣроводородомъ, можетъ образоваться красный или красновато-бурый осадокъ сульфо-хлористаго свинца.

Мышь; осадокъ не вполне нерастворимъ въ сѣрнистомъ аммоніѣ, растворяется въ растворѣ цианистаго калия; легко растворимъ въ азотной кислотѣ и растворимъ также въ соляной кислотѣ. Въ кипящей разведенной сѣрной кислотѣ (1:5) онъ нерастворимъ ¹⁾.

О дальнѣйшемъ распознаваніи осадковъ, а также, въ случаѣ нахожденія нѣсколькихъ ядовъ этого класса, и о раздѣленіи сѣрнистыхъ осадковъ различныхъ металловъ другъ отъ друга, все необходимое будетъ сказано при спеціальномъ описаніи каждаго въ отдѣльности.

§. 342. Жидкость, изъ которой, послѣ стоянія въ теченіи нѣсколькихъ дней, не выдѣлится никакого осадка, или фильтратъ, если такой осадокъ образуется, подвергаются слѣдующимъ дальнѣйшимъ испытаніямъ:

¹⁾ Большинство этихъ осадковъ образуется гораздо раньше, чѣмъ осадокъ сѣрнистаго мышьяка; поэтому я совѣтую наблюдать жидкость уже во время пропусканія сѣроводорода. Часто въ томъ случаѣ, если, напр., вмѣстѣ съ мышьякомъ находится ртуть, сначала появляется черный осадокъ, тогда какъ позднее можетъ выдѣлиться столько сѣрнистаго мышьяка, сѣры или органическихъ веществъ, что желтый цвѣтъ послѣдняго рода осадковъ маскируетъ черный цвѣтъ сѣрнистой ртути.

Жидкость обрабатывается такимъ количествомъ уксуснокислаго натра, чтобы во всякомъ случаѣ вся свободная соляная кислота обратилась въ хлористый натрій, и въ жидкости получилось эквивалентное количество свободной уксусной кислоты. (Въ случаѣ присутствія большого количества свободной кислоты, часть последней можетъ быть насыщена амміакомъ, но тѣмъ не менѣе всегда должна быть сохранена явственно кислая реакція). Послѣ того, какъ (въ случаѣ надобности) жидкость снова будетъ насыщена сѣроводородомъ, долженъ получиться осадокъ:

Бѣлый	<i>Цинкъ</i> ; осадокъ растворяется въ разведенной теплой сѣрной кислотѣ; растворъ безцвѣтенъ.
Черный	<i>Никель</i> ; осадокъ растворяется въ разведенной теплой сѣрной кислотѣ; растворъ зеленый.
	<i>Кобальтъ</i> ; осадокъ растворяется въ разведенной теплой сѣрной кислотѣ; растворъ красный. Цианистый калий препятствуетъ выдѣленію двухъ послѣднихъ осадковъ, но не препятствуетъ осажденію солей таллія и цинка).

Чернобурый *Таллій*.

§ 343. Жидкость, изъ которой, послѣ стоянія въ теченіи нѣсколькихъ часовъ, не выдѣлится ни одного изъ вышеприведенныхъ осадковъ, или фильтратъ, если одинъ изъ такихъ осадковъ появляется, дѣлаются щелочными посредствомъ амміака и, если нужно, еще обрабатываются небольшимъ количествомъ сѣрнистаго аммонія. Должны выдѣлиться осадки:

Черный	<i>Желѣзо</i>	{ осадокъ растворимъ въ уксусной кислотѣ, нерастворимъ въ калийномъ щелокѣ.
Тѣлеснаго цвѣта	<i>Марганецъ</i>	
Синевато-зеленый	<i>Хромъ</i>	{ осадокъ растворимъ въ калийномъ щелокѣ.
Безцвѣтный	<i>Алюминій</i>	

О дальнѣйшемъ изслѣдованіи этихъ осадковъ я приведу необходимые указанія тоже при спеціальному описанію отдѣльных металловъ.

Прибавленіе. Жидкость, дающая уже никакихъ осадковъ, можетъ быть сильно подкислена соляной кислотой, съ которой кипятится до тѣхъ поръ, пока исчезнетъ всякій запахъ сѣроводорода. Жидкость фильтруютъ теплой, и въ фильтратѣ, въ случаѣ

присутствія *барита*, *сѣрная* кислота должна дать *бѣлый* осадокъ. Впрочемъ, ядъ этотъ можетъ быть подробнѣе описанъ только въ слѣдующемъ отдѣлѣ.

Характеристическія свойства отдѣльныхъ, принадлежащихъ къ этой группѣ, ядовитыхъ металловъ и ихъ соединенийъ.

Мышьякъ.

§ 344. Едва ли существуетъ другой какой-либо ядъ, который былъ бы чаще предметомъ судебно-химическаго изслѣдованія, чѣмъ мышьякъ и его соединенія. Знакомство публики съ ядовитыми свойствами этихъ соединенийъ, та легкость, съ которою вещества, содержащія мышьякъ, могутъ быть приобрѣтаемы и въ большинствѣ случаевъ употребляемы для отравленія, и та значительная вѣроятность, съ которою уже и при употребленіи небольшихъ количествъ яда можно напередъ предсказать смертельный исходъ, сдѣлали ихъ уже съ давнихъ поръ употребительнѣйшими ядами. Случайныя отравленія (отрава для крысъ, мышьячное мыло, ядъ для мухъ) встрѣчаются также нерѣдко.

Изъ соединенийъ, которыя, кромѣ металлическаго мышьяка, чаще служатъ для отравленій, должно назвать: мышьяковистую кислоту (наиболѣе употребительное вещество), *красный сырный мышьякъ* (реальгаръ, сандаракъ), *желтый сырный мышьякъ* (аурипигментъ, Rauschgelb, Königsgelb), мышьяковистокислую окись мыши (ислевая или шведская зелень) и двойное соединеніе этой соли съ уксусно-кислой окисью мыши, которое нерѣдко употребляется недозволеннымъ образомъ при выдѣлкѣ обоевъ, бѣлыхъ цвѣтовъ, легкихъ матерій, а также для окраски кондитерскихъ издѣлій, конвертовъ и абажуровъ (швейнфуртская зелень, Neuwieder, Mitis- или Berggrün). Менѣе важны, но всё-таки заслуживаютъ вниманія употребляемыя съ недавняго времени для приготовленія анилиновыхъ красокъ мышьяковая кислота и ея соли, а именно *калійная*, *натронная* и *амміачная* (liquor arsenicalis Bietti и Pearsoni), содержащія мышьякъ анилиновыя краски, мышьяковисто-кислыя соли кали и натрия (liquor arsenicalis Fowleri), *кошенильная* или *вѣнская красная краска* (соединеніе красящаго вещества фернамбука съ мышьяковой кислотой и глиной) и двойныя соединенія сырныхъ.

стаго мышьяка съ сѣрнистымъ калиемъ, сѣрнистымъ натріемъ и сѣрнистымъ кальціемъ, изъ которыхъ нѣкоторыя, употребляемая часто въ большихъ количествахъ для удаленія шерсти съ кожъ, должны быть, какъ извѣстно, принимаемы въ соображеніе при санитарно-полицейскомъ опредѣленіи свойствъ воды, протекающей въ нѣкоторыхъ мѣстностяхъ. Объ отравленіи посредствомъ содержащей мышьякъ минеральной желчи (Glasgalle) см. Vierteljahrschr. f. ger. Med., т. 25, стр. 261. Въ медицинѣ употребляются, далѣе, *іодистый мышьякъ*, самъ по себѣ и вмѣстѣ съ іодистой ртутью (solutio Donawani), *мышьяково-кислый и мышьяковисто-кислый тининъ*, а также *какодилловая кислота*. (Стеариновыя свѣчи, приготовлявшіяся иногда съ прибавленіемъ мышьяковистой кислоты, и восковыя свѣчи, окрашенныя швейнфуртской зеленью, должны при горѣніи распространять въ воздухъ летучія соединенія мышьяка. Свинцовая дробь всегда содержитъ мышьякъ). Наконецъ, должно имѣть въ виду *мышьяковистый водородъ*, который еще въ недавнее время былъ причиной двухъ отравленій, а ранѣе того отъ него умеръ извѣстный химикъ Геленъ¹⁾). Вредное дѣйствіе, наблюдаемое отъ пребыванія людей и животныхъ во влажныхъ помѣщеніяхъ, оклеенныхъ обоями съ содержаніемъ мышьяка или окрашенныхъ мышьяковыми водяными красками, приписывается этому веществу.

§ 315. Вопросъ о томъ, въ какой формѣ всасываются различные мышьяковые препараты и въ какой формѣ они дѣйствуютъ, долженъ пока оставаться неразрѣшеннымъ²⁾). Относительно того срока, въ теченіи котораго можетъ быть доказано всасываніе мышьяковыхъ препаратовъ, имѣется еще мало опытовъ. Относительно нѣкоторыхъ можно еще сомнѣваться, происходитъ ли

¹⁾ См. *Valentia* въ *Lyon méd.*, т. 7, стр. 440. *Jabresh. f. Pharm.*, 1876, стр. 522.

²⁾ Я не считаю нужнымъ входить въ разсмотрѣніе вопроса о томъ, должны ли быть относимы къ ядамъ чистый металлическій мышьякъ и чистыя сѣрнистыя соединенія его. При изслѣдованіи на яды, ихъ потому уже должно имѣть въ виду, что они только въ исключительныхъ случаяхъ попадаютъ въ публику на столько чистыми (свободными отъ мышьяковистой кислоты), чтобы могли быть безвредными. Впрочемъ, ссылаемся на фармакологию Шроффа, въ особенности же на его статью въ *Zeitschrift d. Wiener Aerzte*, 1857, n° 1 и 1859, n° 29.

вообще ихъ всасываніе (чистый сѣрнистый мышьякъ). О мышьяковистой кислотѣ мы знаемъ, что, когда она попадаетъ въ растворѣ въ кишечный каналъ, то черезъ нѣсколько минутъ переходитъ въ кровь и вскорѣ выдѣляется отчасти съ мочою. И относительно мышьяковистаго водорода можно предположить переходъ его въ кровь и нѣкоторое отношеніе къ красящему веществу послѣдней ¹⁾. Точно также и какодиловая кислота, по крайней мѣрѣ, отчасти, всасывается, не разлагаясь, и снова выдѣляется мочою²⁾. Бѣлый мышьякъ, введенный въ желудокъ *in substantia*, растворяется, какъ извѣстно, трудно и медленно; жиры, которые препятствуютъ смачиванію водою, замедляютъ раствореніе и всасываніе.

§ 346. Относительно *припадокъ*, наступающихъ при *хроническомъ* отравленіи *мышьякомъ*, при которомъ причинами заболѣванія должно считать долгое время внутреннее употребленіе мышьяковыхъ веществъ (лѣкарствъ), въ особенности же продолжительное вдыханіе воздуха, содержащаго мышьяковистый водородъ или пыль шелевой зелени (мышьяковые пары стеклянныхъ заводовъ и металлургическихъ заведеній — мышьяковый дымъ), трудно установить какія-либо общія положенія. Хотя, при подобныхъ условіяхъ, безспорно весьма часто наблюдаются отечныя припуханія (часто весьма рано появляется отекъ вѣкъ — *oedema arsenicalis*), кожные сыпи, выпаденіе волосъ и ногтей, бугорчатка легкихъ и т. д., но всѣ эти явленія весьма легко могутъ зависѣть и отъ другихъ причинъ, а также совершенно или отчасти отсутствуютъ иногда, при несомнѣнномъ хроническомъ отравленіи мышьякомъ³⁾. Зайковскій, въ дополненіе къ прежнимъ наблюденіямъ Вирхова надъ патолого-анатомическими измѣненіями, развивающимися при отравленіи фосфоромъ⁴⁾, наблюдалъ въ недавнее время измѣненія, происходящія у кроликовъ при столь малыхъ дозахъ мышьяковистой и мышьяковой кислотъ,

¹⁾ См. *Ботомолова* въ *Centralbl. f. d. med. Wissensch.*, 1868. n° 39 и 40.

²⁾ См. упоминаемая ниже диссертациі Хомса и Лебана.

³⁾ Здѣсь мы должны напомнить также и то обстоятельство, что нѣкоторые животныя обнаруживаютъ малую чувствительность къ мышьяковымъ препаратамъ и даже люди нѣкоторые обитатели Штиріи и т. д., послѣ продолжительнаго употребленія мышьяковистой кислоты (и сѣрнистаго мышьяка), привыкаютъ къ ея ядовитому дѣйствию.

⁴⁾ См. *Arch. f. path. Anat.*, 31, стр. 400.

что смерть наступала только чрезъ 3—6 дней. Вообще замѣчалось существенное сходство съ патологическими измѣненіями, производимыми фосфоромъ, въ особенности же въ печени, почкахъ, мышцахъ сердца и діафрагмѣ. Замѣченное Вирховымъ при фосфорномъ отравленіи жировое перерожденіе этихъ органовъ находилось и здѣсь. Почки были сильно увеличены, мочевые каналы закупорены жировыми капельками. Въ мышцахъ сердца и діафрагмы также часто находился жиръ, равно какъ и въ эпителиѣ, выстилающемъ желѣзъ кишечнаго канала. Кромѣ того, эпителий часто являлся разбухшимъ. При употребленіи мышьяковой кислоты, всѣ явленія выступали явственнѣе, но теченіе отравленія было нѣсколько медленнѣе, чѣмъ при мышьяковистой кислотѣ¹⁾. При *остромъ* отравленіи мышьякомъ должно въ особенности имѣть въ виду патологическія измѣненія слизистыхъ оболочекъ желудка и кишечнаго канала, а именно сильное воспаленіе желудка (часто наполненнаго кофейнобурой жидкостью) тонкой и толстой кишки, — воспаленіе, которое часто распространяется на пищеводъ и полость рта и въ нѣкоторыхъ случаяхъ имѣетъ слѣдствіемъ омертвѣніе и прободеніе соответственныхъ органовъ. Заслуживаютъ упоминанія также воспаленія, находимыя въ легкихъ и половомъ аппаратѣ, хотя не должно забывать, что всѣ эти припадки не должны быть неизбѣжными послѣдствіями отравленія мышьякомъ. Если всасываніе мышьяка происходитъ очень быстро, то смерть часто наступаетъ при явленіяхъ паркоза, при чемъ нельзя замѣтить никакихъ рѣзкихъ патологическихъ измѣненій²⁾. Грогъ и Мозлеръ приводятъ случаи отравленія мышьякомъ челоуѣка, интересный въ томъ отношеніи, что онъ быстро окончился смертью (въ 17 часовъ); но тѣмъ не менѣе

¹⁾ Arch. f. path. Anat., т. 34, стр. 73.—О дѣйствіи мышьяковой кислоты см. также у Вѣлера и Фрерикса въ Annal. d. Chem. u. Pharm., т. 63, стр. 343. — У Шроффа въ Buchner's Repert. f. Pharm., т. 2, стр. 201 и л. с. — Объ отравленіяхъ мышьякомъ послѣ наружнаго употребленія и послѣ введенія во влагалище см. соответственную литературу въ Vierteljahrsschr. f. ger. Med., т. 23, стр. 110. Нѣкоторые, неупомянутые тамъ случаи, находятся у Тардъ-Руссена (Etude médicolégale et clinique sur l'empoisonnement, Paris, 1867. Baillière et fils.—Швейцкое изданіе Тейле и Людина, Эрлангенъ, 1868, Энке).

²⁾ Одинъ подобный случай описываетъ Гейдоловъ въ Berlin. klin. Wochenschr., 1863, n° 43, стр. 430.

при этомъ были найдены патологическіе измѣненія, замѣченныя Зайковскимъ у кроликовъ, хотя, конечно, не въ столь выраженной формѣ. Случай этотъ относился къ 2-хъ-лѣтнему ребенку, принявшему внутрь мышьяковисто-кислую окись мѣди, большая часть которой была, однако, вскорѣ выведена рвотою. (Лимприхту легко удалось найти мышьякъ во рвотѣ). Случай этотъ важенъ еще въ томъ отношеніи, что, послѣ вскрытія, ядъ оказался на столько удаленнымъ изъ тѣла, что Шванертъ тщетно искалъ его въ желудкѣ, кишкахъ и печени ¹⁾).

§ 347. Тѣ случаи, въ которыхъ можно предположить быстрое распространеніе яда по всему тѣлу, заслуживаютъ вниманія въ томъ отношеніи, что *трупы отравленныхъ соединеніями мышьяка часто весьма медленно переходятъ въ тленіе или даже постепенно мумифицируются.*

§ 348. Мы упоминали уже раиѣе, что, послѣ принятія значительныхъ дозъ мышьяковыхъ препаратовъ, весьма часто наступаетъ *рвота*. Это въ особенности относится, по Гюземану ²⁾, къ мѣднымъ соединеніемъ мышьяка. Здѣсь еще разъ должно указать на это обстоятельство для того, чтобы обратить вниманіе на необходимость подвергать судебно-химическому изслѣдованію, при предполагаемомъ отравленіи, массы, извергнутыя рвотою. Изслѣдованіе это необходимо тѣмъ болѣе, что иногда ядъ можетъ быть извергнутъ рвотой столь совершенно, что жизнь больного сохраняется ³⁾; и не можетъ быть получено никакого иного объекта, при помощи котораго преступленіе становилось бы вѣроятнымъ ⁴⁾. Въ подобныхъ случаяхъ, если только возможно, должно подвергать изслѣдованію и мочу.

¹⁾ См. Arch. f. path. Anat., т. 34, стр. 208. — Несколько поучительныхъ случаевъ отравленія мышьякомъ описалъ Кеберъ въ Vierteljahrchr. f. ger. Med., т. 23, стр. 271 и т. 24, стр. 131.

²⁾ Toxicologie, стр. 824.

³⁾ Или же смерть наступаетъ только по прошествіи мѣсяцевъ. См. у Тардье-Руссена.

⁴⁾ Можно считать доказаннымъ, что не слишкомъ большія дозы вѣрнѣе производить смерть, чѣмъ очень большія количества, при которыхъ сильная и быстро наступающая рвота часто производитъ столь совершенное удаленіе ядовитыхъ веществъ, что больной большою частью поправляется. О нѣкоторыхъ, относящихся сюда, случаяхъ см. Бунсера, N. Repert. f. Pharm., т. 12, стр. 97.

§ 349. Еще не вполне доказано, что некоторые органы тела отличаются особенною склонностью къ воспринятію и удержанію мышьяка. Установлено, однако, что онъ весьма легко переходитъ въ кровь и вмѣстѣ съ нею распространяется по всему телу. Можетъ быть, что и печень быстро воспринимаетъ часть яда. Поэтому при изслѣдованіяхъ на мышьякъ и при томъ, все равно, будемъ ли мы имѣть дѣло съ острымъ или хроническимъ отравленіемъ, кромѣ желудка и кишекъ, должно обращать вниманіе также на печень (и желчь, въ которой онъ находимъ былъ Тэйлоромъ) и на кровь ¹⁾. Въ такомъ случаѣ желательнѣе даже открыть присутствіе мышьяка и въ другихъ органахъ, а также въ мышцахъ. Орфила и Тардѣ уже много лѣтъ назадъ находили мышьякъ во всѣхъ органахъ тела ²⁾. Окончательное выдѣленіе мышьяка происходитъ отчасти черезъ почки ³⁾, но хорошо также подвергать изслѣдованію и каловыя массы отравленнаго мышьякомъ, такъ какъ въ нихъ можно ожидать найти и другую часть яда въ видѣ сѣрнистаго мышьяка. Если отравленіе произведено было мышьяковой кислотой или ея соединеніями, то должно имѣть въ виду, что часть этой кислоты можетъ переходить въ кости, замѣщая фосфорную кислоту. Въ содержимомъ кишки мушки у одного отравленнаго мышьякомъ было найдено присутствіе яда, что можетъ служить доказательствомъ долевого выдѣленія мышьяка черезъ кожу.

§ 350. Вообще можно утверждать, что едва ли существуетъ какой-либо ядъ, который такъ легко опредѣлялся бы химическимъ путемъ и при которомъ достаточно было бы столь малыхъ количествъ для точнаго опредѣленія присутствія яда, какъ это имѣетъ мѣсто при мышьякѣ. Въ нѣмецкой литературѣ имѣется цѣлый рядъ случаевъ, при которыхъ мышьякъ былъ опредѣляемъ въ частяхъ труповъ спустя 10 лѣтъ и даже 22 года послѣ

¹⁾ Некоторые анализы, при которыхъ имѣется въ виду распределеніе мышьяка по отдѣльнымъ органамъ отравленныхъ, сообщаетъ Людвигъ въ нѣмецкомъ изданіи книги Тардѣ-Руссена, на стр. 197.

²⁾ Послѣ паружнаго употребленія мышьяковыхъ соединеній *Vintri* (Annal. d'hyg. publ., т. 36, стр. 141) и *Тардѣ-Лоренъ-Руссенъ* (Etude médico-légale) доказали присутствіе мышьяка въ различныхъ органахъ тела.

³⁾ См. объ этомъ мнѣніи Орфила и Тардѣ въ случаѣ *Праслена* (Annal. d'hyg. publ., т. 38, стр. 390).

смерти ¹⁾). Но именно это послѣднее обстоятельство, столь счастливое съ одной стороны, является съ другой стороны вреднымъ для доказательства совершеннаго преступленія. Нельзя отрицать, что *возможно случайное присутствіе мышьяка въ тѣлѣ*, безъ допущенія возможности какой-либо мысли объ отравленіи этимъ ядомъ. Конечно, должно допустить, что мышьякъ, попавъ въ живой организмъ, отчасти очень быстро снова удаляется изъ тѣла, но это относится только къ относительно малой части всего введеннаго количества. У собакъ, которыя не погибли отъ наѣреннаго отравленія мышьяковистою кислотою, можно было еще спустя 17 дней ²⁾ послѣ введенія яда въ тѣло доказать присутствіе мышьяка въ мочѣ. Въ цитированной ниже работѣ Кирхгеспера сообщается случай, въ которомъ, при хроническомъ отравленіи мышьякомъ человѣка, спустя еще 6 недѣль послѣ прекращенія введенія мышьяка, послѣдній былъ находитъ въ мочѣ и, еще 2 недѣли спустя, все еще былъ находитъ въ каловыхъ массахъ. Лекарства, содержащія мышьякъ, даже когда они принимаются за нѣсколько дней до смерти, легче всего могутъ дать поводъ къ ошибкамъ ³⁾). Съ другой стороны нельзя отрицать, что въ пищевыхъ веществахъ, потребляемыхъ человекомъ, также могутъ находиться небольшія количества мышьяка. Растенія, произрастающія на почвѣ, содержащей мышьякъ, воспринимаютъ это вещество и въ наибольшемъ количествѣ именно тѣ части, которыя отличаются наибольшимъ содержаніемъ фосфорнокислыхъ солей, т. е., самыя

¹⁾ Arch. f. Pharm., т. 75, стр. 150; Zeitschr. f. Med., Chir. u. Geburtsh., n^o 5, т. 6, стр. 521.

²⁾ Бухнеръ, l. c., см. также Шеффера, Chem. Centralbl., 1858, стр. 168.

³⁾ Особеннаго вниманія заслуживаетъ какодиловая кислота, введенная въ медицину въ недавнее время *Юлгеймомъ* (Ueber chronische Hautkrankheiten und ihre Behandlung, Дармштадтъ). Во всякомъ случаѣ этотъ препаратъ долженъ быть отнесенъ къ такимъ, которые не раздѣляютъ обыкновенныхъ ядовитыхъ свойствъ наиболѣе употребительныхъ соединений мышьяка, такъ что, наприм., ежедневно 4—5 гранъ могутъ переноситься долгое время безъ вреда. Однако-же, то обстоятельство, что, при болѣе продолжительномъ употребленіи этого вещества, замѣчаются вредныя послѣдствія, ясно вытекаетъ изъ сообщеній *Ренца* (Deutsches Arch. f. klin. Med., т. 1, тетр. 2, стр. 235). Впрочемъ, см. также *Хомсе*, De ratione qua se habeant oxydum atque acidum kakodylicum in organismo animalium disquisitiones, Diss. inaugural., Dorpat, 1859 и *Лебана*, Ueber die Wirkung der Kakodilsäure, Peshthor, 1868.

питательныя (главнымъ образомъ сѣмена ¹⁾). Далѣе, можетъ быть употребляема вода для питья съ содержаніемъ мышьяка и при томъ не только вода, извлекающая это вещество изъ попадающихъ въ почву отбросовъ химическихъ лабораторій ²⁾ или фабричныхъ заведеній ³⁾. Какъ много минеральныхъ водъ постепенно выдѣляющихъ охристо-желтый осадокъ, содержащій гораздо болѣе, чѣмъ слѣды мышьяка! Сдѣланный Вакенродеромъ анализъ охры изъ минеральной воды Реме можетъ служить примѣромъ для многихъ ⁴⁾. Наконецъ, должно упомянуть о прибавкѣ мышьяка въ корму скота, при чемъ мясо дѣлается также содержащимъ мышьякъ ⁵⁾.

§ 351. Особеннаго вниманія заслуживаетъ то обстоятельство, что мышьякъ можетъ содержаться во многихъ слояхъ земли и въ протекающей чрезъ нихъ водѣ, и именно въ томъ случаѣ, когда предстоитъ *изслѣдованіе уже погребенныхъ труповъ*. Въ такомъ случаѣ безусловно необходимо, найдя мышьякъ, опредѣлить, содержался ли ядъ также и въ окружающей землѣ, или нѣтъ. Такъ какъ мыслимо, что въ слояхъ земли, лежащіе непосредственно подъ гробомъ или подъ находящимися въ немъ останками, могутъ постепенно проникать содержащіи мышьякъ жидкости, происходящія изъ трупа, и что съ другой стороны мышьякъ, находящійся въ частяхъ трупа, можетъ происходить изъ высшихъ слоевъ почвы, изъ которыхъ онъ спускается при посредствѣ проникающей чрезъ нее влаги, то, какъ уже сказано, должно изслѣдовать также и порцію земли, взятую надъ гробомъ, а въ сомнительныхъ случаяхъ необходимо даже брать и изслѣдовать особенныя порціи на нѣсколько футовъ въ сторону изъ того слоя почвы, въ который гробъ былъ первоначально поставленъ. Далѣе, остается нерѣшеннымъ вопросъ, не можетъ ли дождевая вода, проникающая въ почву, доставлять мышьякъ. Если по близости находятся содовыя фабрики, работающія съ

¹⁾ См. Arch. f. Pharm., т. 67, стр. 57 и 196.

²⁾ Одинъ такой случай сообщаетъ, напримѣръ, Фрезениусъ.

³⁾ См. Vierteljahrsschr. f. ger. Med., 1864.

⁴⁾ См. Arch. f. Pharm., т. 78, стр. 129. О содержаніи мышьяка въ водѣ источника Алексисъ см. Arch. f. Pharm., т. 52, стр. 268; относительно Вильдукена, *ibid.*, стр. 263; относительно Дрибури и Либенштейна, *ibid.*, т. 51, стр. 143; относительно Нирмонна, *ibid.*, т. 74, стр. 19.

⁵⁾ См. Зонкешейна, Arch. f. Pharm., т. 3 (3-te R.), стр. 453.

печкетою сѣрпой кислотой, то послѣдняя можетъ обусловить содержаніе хлористаго мышьяка въ атмосферныхъ осадкахъ (см. Зонненштейна въ Arch. f. Pharm., т. 193, стр. 245.) Наконецъ, слѣдуетъ обратить вниманіе, не былъ ли гробъ окрашенъ окрой, содержавшей мышьякъ или тому подобной краской (см. цитированный выше случай Фрезепіуса).

Въ заключеніе здѣсь должно замѣтить, что не слѣдуетъ упускать изъ виду и обратнаго случая, а именно, *что мышьякъ, первоначально находившійся въ трупѣ, можетъ быть удаленъ изъ него.* Выщелачиваніе, посредствомъ протекающей воды, въ нѣкоторыхъ случаяхъ мыслимо. Менѣе вѣроятно, чтобы весь мышьякъ выдѣлился, при разложеніи трупа, въ видѣ мышьяковистаго водорода. Я не могу раздѣлять мнѣнія Тардѣ-Руссена, чтобы въ трупѣ образовался мышьяковокислый амміакъ, который можетъ извлекаться протекающей водой. Гораздо скорѣе можетъ произойти сѣрнистый мышьякъ, который легко растворимъ въ амміачныхъ жидкостяхъ.

§ 352. Если химикъ доказалъ уже присутствіе мышьяка въ доставленномъ ему веществѣ, то ближайшій вопросъ, отвѣта на который отъ него требуется, заключается въ томъ, *находится ли ядъ въ столь значительномъ количествѣ, что могъ оказать вредныя вліянія.* Конечно, при этомъ только въ самыхъ рѣдкихъ случаяхъ можно прямо отвѣтить *да* или *нѣтъ*. Нерѣдко должно довольствоваться показаніемъ, могъ ли вообще химикъ произвести количественное опредѣленіе и, если могъ, то привести найденное количество. Въ сомнительныхъ случаяхъ стараются опредѣлить количество мышьяка, которое могло быть доставлено даннымъ пищевымъ веществомъ, водой и т. д. этимъ и исчерпывается дѣятельность химика. Врачу должно быть предоставлено высказать мнѣніе, замѣчены ли были припадки, по которымъ можно заключить о дѣйствительномъ отравленіи, и судья уже остается изслѣдовать, данъ ли былъ ядъ намѣренно, или попалъ случайно въ данную смѣсь.

§ 353. Здѣсь я долженъ еще сказать нѣсколько словъ относительно хроническихъ отравленій мышьякомъ, именно такихъ, *которые обуславливаются пребываніемъ въ помѣщеніяхъ, отдѣланныхъ красками, содержащими мышьякъ.* Какъ замѣчено уже выше, заслуживаютъ упоминанія, какъ въ высшей степени

вредныя, нѣкоторыя зеленыя краски: Шелевая и швейнфуртская зелень. ¹⁾ Въ большинствѣ случаевъ, гдѣ эти краски оказывали вредныя послѣдствія, послѣднія зависѣли отъ обоевъ или стѣнъ, окрашенныхъ водяной краской. При этомъ неизбежно часть краски постепенно отторгается механически. Пыль комнаты, окрашенной швейнфуртской зеленою, всегда будетъ содержать большее или меньшее количество этого яда. Если желаютъ въ этомъ убѣдиться, то достаточно поставить нѣсколько чистыхъ тарелокъ и по прошествіи нѣсколькихъ дней или недѣль собрать и изслѣдовать осѣвшую на нихъ пыль, при чемъ весьма часто можно доказать присутствіе мышьяка. Такъ какъ при означенныхъ обстоятельствахъ только въ самыхъ рѣдкихъ случаяхъ будутъ замѣчены смертельныя заболѣванія, то, конечно, болѣею частію только перемѣщеніе больныхъ или удаленіе вреднаго вещества могутъ дать косвенное доказательство того, что именно это вещество было причиной заболѣванія. Если стѣны такого помѣщенія въ тоже время еще и влажны, то часто замѣчаютъ непріятный чесночный запахъ, причиной котораго должно считать происшедшій вслѣдствіе химическаго разложенія *мышьяковистоводородный изъ*. Послѣдній долженъ происходить, подѣ вліяніемъ влажности извести стѣны и органическихъ веществъ, помощію которыхъ укрѣпляются краски (клей, гумми и т. д.), изъ мышьяковисто-кислой окиси мѣди. Прямаго доказательства, что здѣсь причиной болѣзни, дѣйствительно, является мышьяковистый водородъ, до сихъ поръ еще не можетъ быть приведено, хотя должно добавить, что нѣкоторые случаи, недавно описанные Кирхгеснеромъ ²⁾, и опыты Флека ³⁾ указываютъ опредѣленно на летучее соединеніе мышьяка. Можетъ ли быть рѣчь о происхожденіи мышьяковистаго водорода тамъ, гдѣ кака-либо стѣна окрашена Шелевой зеленою, въ видѣ масляной краски, объ этомъ я не могу высказаться опредѣленно. Механическаго отторженія краски при этомъ нельзя опасаться.

¹⁾ См. объ этомъ также у *Оппенгейма* въ *Neues Jahrb. f. Pharm.*, 1860, стр. 29, гдѣ сообщается относящійся сюда случай хроническаго отравленія мышьякомъ; далѣе, сочлененію *Шелле*: *Untersuchungen über die Gefahren, welche durch die Anwendung des Schweinfurter Grüns etc. verursacht werden*. Нѣмецкій переводъ Артыса, Реймаръ, 1860.

²⁾ *Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med.*, т. 9 (N. F.), стр. 96.

³⁾ *Zeitschr. f. Biologie*, т. 8, стр. 444.

§ 354. Для *отдѣленія* мышьяка изъ смѣсей съ органическими веществами, выше уже указаны способы I, XI и XII (§ 339), изъ которыхъ первые два, какъ это видно уже изъ сказаннаго, взаимно дополняютъ другъ друга. Я не имѣю ничего добавить къ сказанному тамъ о мышьякѣ вообще. Оба способа доставляютъ намъ мышьякъ, въ какой бы формѣ онъ первоначально ни находился, въ видѣ мышьяковой кислоты.

Если органическія вещества разрушены по способу XI, то, конечно, при достаточныхъ предосторожностяхъ достигается полное окисленіе этихъ веществъ. Но такое окисленіе возможно только тогда, когда употребляется избытокъ азотнокислой соли; такой избытокъ необходимъ также и потому, что иначе органическое вещество дѣйствуетъ восстанавливающимъ образомъ на соединенія мышьяка, и послѣдній теряется вслѣдствіе улетучиванія. Въ остаткѣ отъ сжиганія, при употребленіи калийной или натронной селитры, часть этихъ солей остается, какъ уже сказано, неразложенной, а другая часть находится восстановленной въ азотисто-кислую соль. Оба класса солей должны быть, по возможности, удаляемы, прежде чѣмъ мышьякъ можетъ быть осажденъ сѣроводородомъ, такъ какъ послѣдній, какъ извѣстно, разлагается ими, равно какъ хлоромъ и его кислородными соединениями, при чемъ водородъ его окисляется въ воду, а сѣра болѣею частію выдѣляется. Удаленіе азотной и азотистой кислотъ болѣею частію достигается избыткомъ сѣрной кислоты. Остатокъ отъ сжиганія, растворенный въ небольшомъ количествѣ воды, нагреваютъ съ сѣрной кислотой въ фарфоровой чашечкѣ до тѣхъ поръ, пока перестанутъ выдѣляться пары азотной кислоты, и, наоборотъ, часть сѣрной кислоты начнетъ улетучиваться. Замѣчательно, что при этомъ удаляется не вся азотная (или азотистая) кислота. Небольшая часть остается въ жидкости, даже если испарены значительныя количества сѣрной кислоты. Это легко доказать, если къ *немного* охлажденной жидкости быстро прибавить воды, при чемъ явственно замѣчается запахъ азотистой кислоты, а часто также и красныя пары азотноватой кислоты ¹⁾.

¹⁾ Если желаютъ произвести этотъ опытъ и такимъ образомъ удалить остатокъ кислотъ, насколько это вообще возможно, то, для избѣжанія ломки сосуда, должно брать возможно тонкую чашечку изъ лучшаго фарфора. Передъ прибавленіемъ воды, для избѣжанія потерь отъ разбрызгиванія, жидкость помѣщаютъ въ большую рюмку.

Полученный при этомъ остатокъ растворяется, по крайней мѣрѣ, въ 10 объемахъ перегнанной воды и тогда уже можетъ, какъ выше описано, обрабатываться сѣководородомъ. Указанныя выше правила, за исключеніемъ относящихся къ органическимъ примѣсямъ, приложимы и здѣсь. Нѣкоторые химики выражали опасеніе, что, при нагреваніи съ концентрированной сѣрной кислотой, мышьякъ можетъ улетучиваться, но Фрезеніусъ доказалъ ¹⁾, что опасеніе это неосновательно до тѣхъ поръ пока не выделяются пары сѣрной кислоты.

Кромѣ способовъ I, XI и XII, для открытія мышьяка предлагается еще способъ VII, именно въ формѣ, установленной Либихомъ и Людвигомъ. Шнейдеръ могъ, употребляя этотъ способъ, доказать присутствіе мышьяка въ нѣкоторыхъ случаяхъ, въ которыхъ способъ I оказывался непригоднымъ. Солянокислый дистиллятъ, разведенный въ достаточномъ количествѣ воды, можетъ быть прямо обрабатываемъ сѣководородомъ.

§ 355. *Обработка сѣководородомъ* доставляетъ намъ во всѣхъ случаяхъ *блѣдно-желтый, доходящій до лимонно-желтаго цвѣта, осадокъ*, содержащій трехсѣрнистый мышьякъ и сѣру, а также (способъ I) и большее или меньшее количество содержащихъ сѣру органическихъ веществъ неизвѣстнаго состава. Если бы находились олово или кадмій, то они также дали бы желтый осадокъ. Особенно вредно вліяетъ на правильность заключенія осажденіе сѣры и сопровождающихъ ее органическихъ веществъ, такъ какъ цвѣтъ этихъ осадковъ часто имѣетъ обманчивое сходство съ цвѣтомъ сѣрнистаго мышьяка.

§ 356. Для избѣжанія потери времени, которая неустранима при осажденіи сѣководородомъ, въ томъ случаѣ, если мы хотимъ быть увѣренными, что ни малѣйшихъ слѣдовъ мышьяка не ускользнуло отъ наблюденія, Велеръ (1. с.), а позднѣе Фрезеніусъ и Бабо (1. с.) предложили *прежде пропусканія сѣководорода востановлять мышьяковую кислоту въ мышьяковистую*. Названные авторы предложили для этой цѣли употреблять сѣрнистую кислоту, лучше всего въ газообразномъ состояніи ²⁾ или, когда

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., т. 6, стр. 200.

²⁾ Такъ какъ одновременное присутствіе углекислоты не вредитъ, то и совѣтую приготовить сѣрнистую кислоту изъ концентрированной чистой сѣрной кислоты нагреваніемъ ея съ древеснымъ углемъ. Само собою понятно, что газъ долженъ быть промытъ въ водѣ.

въ жидкости находится много свободной кислоты и увеличеніе находящихся въ ней солей не можетъ быть вредно въ видѣ есслаго сѣрнисто-кислаго натра. Во всякомъ случаѣ и здѣсь можно посоветовать уже до употребленія сѣрнистой кислоты удалять, по возможности, весь свободный хлоръ и его окислы, азотную и азотистую кислоты и пропускать сѣрнистую кислоту, если она берется въ газообразномъ состояніи, до тѣхъ поръ, пока жидкость не будетъ насыщена. *Позднѣе должно, конечно, до пропусканія сѣрводорода по возможности, снова выдѣлать посредствомъ нагрѣванія всю сѣрнистую кислоту, такъ какъ въ противномъ случаѣ вслѣдствіе взаимнаго разложенія сѣрводорода и сѣрнистой кислоты, большое количество первая сдѣлается недействительнымъ и въ осадкѣ окажется очень много сѣры.* Такъ какъ мышьяковистая кислота легко и быстро осаждается сѣрводородомъ въ видѣ *трехсѣрнистаго мышьяка*, то послѣ совершеннаго насыщенія жидкости сѣрводородомъ ее можно фильтровать чрезъ короткое время. *Этотъ сѣрнистый мышьякъ имѣетъ болѣе насыщенный красивый лимонно-желтый цвѣтъ.* Впрочемъ, если только мы располагаемъ надлежащимъ временемъ, то обработка сѣрнистой кислотой только въ исключительныхъ случаяхъ является прямо необходимой. Она заслуживаетъ употребленія тамъ, гдѣ въ жидкости находится много окиси желѣза (происшедшей, наприм., изъ почвы кладбища или употребленной въ видѣ водной окиси, какъ противоядіе). Какъ извѣстно, окись желѣза разлагается сѣрводородомъ въ кислотѣ растворѣ на закись желѣза, воду и сѣру. Послѣдній процессъ требуетъ въ подобныхъ случаяхъ часто очень большихъ количествъ сѣрводорода и присоединяетъ къ окончательному осадку сѣрнистаго мышьяка очень большое количество свободной сѣры. Кипленіе съ сѣрнистой кислотой въ присутствіи соляной кислоты превращаетъ окись желѣза въ закись и такимъ образомъ удаляетъ источникъ образованія свободной сѣры.

§ 357. Здѣсь мы прежде всего обратимъ вниманіе на тотъ случай, когда осадокъ отъ сѣрводорода содержитъ изъ числа металлическихъ соединеній только сѣрнистый мышьякъ. При этомъ должны быть выполнены слѣдующія задачи:

1) Сѣрнистое соединеніе должно быть снова превращено въ растворимое соединеніе мышьяка.

2) Выдѣлившаяся сѣра и сопровождающія ее органическія вещества должны быть сдѣланы, по возможности, безвредными.

Обѣ задачи могутъ быть выполнены при посредствѣ одной и той-же операціи, которая въ сущности сволится на окисленіе, при чемъ окисляющимъ средствомъ служить азотная кислота. Для достиженія упомянутой цѣли предложено 2 различныхъ способа:

А. Окисленіе посредствомъ вспышекъ. Остатокъ на фильтрѣ надлежащимъ образомъ промывается. Соскобливъ его, по возможности, вполнѣ съ фильтры или, лучше, растворивъ въ амміакѣ, смѣшиваютъ его съ небольшимъ количествомъ (приблизительно, съ равной частью) углекислаго натра и, приблизительно, съ двойнымъ количествомъ по вѣсу азотнокислаго натра и затѣмъ высушиваютъ. Сухая смѣсь помѣщается, какъ описано въ способѣ XI (§ 339) въ фарфоровой тигль и сжигается. Еще лучше облить осадокъ въ фарфоровой чашкѣ самой крѣпкой азотной кислотой, выпарить до-суха, снова смочить остатокъ азотной кислотой, снова выпарить и повторять эти операціи до тѣхъ поръ, пока получится свѣтло-желтый остатокъ, который пѣйтрализуютъ ѣдкимъ натромъ, затѣмъ смѣшиваютъ съ углекислымъ натромъ и натронной селитрой и тогда сжигаютъ ¹⁾. Во всѣхъ случаяхъ необходимо затѣмъ нагрѣваніемъ съ сѣрной кислотой удалить кислоты, азотную и азотистую (см. § 354).

В. Окисленіе мокрымъ путемъ. Въ пѣкоторыхъ случаяхъ, особенно тогда, когда количество осадка очень невелико или когда желаютъ производить изслѣдованіе еще и на другіе металлы, представляется выгоднымъ невысушенный еще остатокъ на фильтрѣ обрабатывать ѣдкимъ амміакомъ. Сѣрнистое соединеніе мышьяка, часть органическихъ веществъ и свободной сѣры растворяются въ этой жидкости ²⁾ (тогда какъ значительныя коли-

¹⁾ И здѣсь послѣ пѣйтрализаціи ѣдкимъ натромъ (безъ дальнѣйшаго прибавленія углекислаго натра) можно производить вспышку съ азотнокислымъ амміакомъ.

²⁾ Можно или прямо наполнять фильтру амміакомъ, и протекающую жидкость одинъ или два раза снова сливать на фильтру и, наконецъ, послѣ того, какъ она снова профильтруется, промывать одинъ или два раза водой, или же (если часть нерастворимыхъ веществъ остается взвѣшенной въ жидкости) растапливать вынутую изъ воронки фильтру въ фарфоровой чашкѣ и смывать

чества сѣрнистыхъ соединений сѣрны, ртути и мѣди, а также сѣрнистыя соединенія олова, золота, серебра, свинца и висмута, если они находятся, остаются нерастворенными). Бурая жидкость при помѣшиваніи нѣйтрализуется чистой сѣрной кислотой, затѣмъ прибавляется еще избытокъ этой кислоты (приблизительно вдвое большее количество противъ употребленнаго для нѣйтрализаціи) и смѣсь нагревается въ фарфоровой чашкѣ, при чемъ время отъ времени, при постоянномъ помѣшиваніи, прибавляютъ по нѣскольку сантиграммъ порошкообразнаго азотнокислаго натра. Нагреваніе продолжается до тѣхъ поръ, пока все растворится и пока въ теченіи нѣкотораго времени жидкость будетъ имѣть температуру не менѣе 170°, при чемъ и послѣ такого нагреванія она остается безцвѣтной или свѣтложелтоватой. Вообще и здѣсь имѣютъ силу тѣже соображенія, которыя были приведены выше, а потому и здѣсь въ растворѣ должно оставлять возможно меньшее количество азотной кислоты ¹⁾. Фрезениусъ (l. c.) предлагаетъ производить окисленіе посредствомъ дымящейся азотной кислоты и сѣрной кислоты. Азотная кислота дѣйствительно должна быть взята въ концентрированномъ видѣ, такъ какъ иначе сѣра легко сплавляется въ значительныя массы, которыя долго противостоятъ окисленію.

Полученная тѣмъ или другимъ способомъ жидкость можетъ быть прямо употребляема для опытовъ въ Маршевомъ аппаратѣ, а также и для открытія мышьяка по способу Рейнша.

Я полагаю, что эти способы пока вполне удовлетворяютъ потребности. Только ради полноты я замѣчу еще здѣсь, что было также предлагаемо осадокъ сѣрнистаго мышьяка, по раствореніи его въ калийномъ щелокѣ, окислять кипяченіемъ съ избыткомъ окиси мѣди въ мышьяковокислое кали. Полученный при этомъ

остатокъ амміакомъ. Если желаютъ избѣгнуть того, чтобы растворялись также слѣды мѣди и другихъ металловъ, то вмѣсто амміака берутъ растворъ ѣдкаго кали (см. *Вилера* въ *Canstatt's Jahresbericht f. Pharm.*, 1864, стр. 165).

¹⁾ См. *Мейера* въ *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, т. 66, стр. 237. При позднѣйшемъ изслѣдованіи, особенно по способу Марша, небольшія количества азотной кислоты болѣею частью не вредятъ, во всё-таки, въ особенности когда ожидаются лишь незначительныя количества мышьяка, не слѣдуетъ пренебрегать удаленіемъ азотной кислоты. Здѣсь я ссылаюсь на полемику по этому предмету, бывшую между *Фрезениусомъ* и *Риккеромъ* см. *Zeitschr. f. anal. Chem.*, Jahrg. 2, стр. 389.

растворъ можетъ быть, впрочемъ, по отдѣленіи фильтрованіемъ сѣрнистой мѣди, прямо помѣщаемъ въ Маршевъ аппаратъ.

§ 358. Для дальнѣйшаго доказательства присутствія мышьяка употребляются слѣдующіе способы:

I. Открытіе мышьяка по способу Марша.

Я излагаю этотъ способъ не въ первоначальной его формѣ, но такъ какъ онъ выработался постепенно и съ соблюденіемъ тѣхъ требованій, которыя въ настоящее время признаются необходимыми.

Способъ этотъ имѣетъ цѣлю выдѣлить мышьякъ въ свободномъ состояніи; онъ основанъ на слѣдующихъ началахъ:

1. Въ жидкостяхъ, содержащихъ мышьякъ въ видѣ мышьяковой и мышьяковистой кислотъ или въ видѣ растворимыхъ солей этихъ кислотъ, водородъ *in statu nascenti* возстановляетъ окиси мышьяка въ чистый мышьякъ.

2. Водородъ и мышьякъ, дѣйствуя другъ на друга *in statu nascenti*, соединяются въ газообразный или твердый мышьяковистый водородъ, значительная часть котораго улетучивается въ газообразномъ состояніи¹⁾.

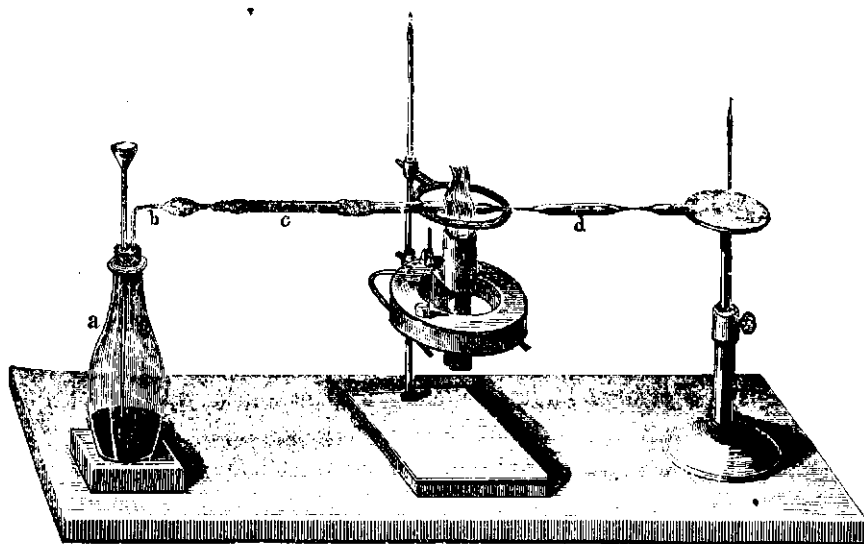
3. Газообразный мышьяковистый водородъ, будучи пропускаемъ чрезъ раскаленную (въ одномъ мѣстѣ) стеклянную трубку, разлагается: металлическій мышьякъ отлагается на болѣе холодныхъ частяхъ трубки въ видѣ палета, имѣющаго зеркальный блескъ. Смѣсь мышьяковистаго водорода и водорода, будучи зажжена на воздухѣ, сгораетъ въ воду и мышьякъ, который

¹⁾ Я не думаю, чтобы при такомъ опытѣ абсолютно весь мышьякъ выдѣлялся въ формѣ газообразнаго мышьяковистаго водорода; если даже въ теченіи цѣлаго дня поддерживать выдѣленіе водорода и прибавлять несмѣшиваемый растворъ въ аппаратъ очень маленькими порціями, то и тогда въ сосудѣ, служащемъ приемникомъ и содержащемъ растворъ азотнокислой окиси серебра, выдѣлится снова не весь мышьякъ, не смотря на то, что опытъ легко можетъ быть производимъ такимъ образомъ, чтобы ни малѣйшая часть мышьяковистаго водорода не прошла чрезъ жидкость, не поглощаясь. Но видимо, до сихъ поръ при этомъ способѣ не можетъ быть вообщѣ избѣгнуто совместное образованіе твердаго мышьяковистаго водорода. На этомъ основаніи я долженъ высказаться противъ способа, употребляемаго Траппомъ для количественнаго опредѣленія мышьяка (см. Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jg. 10, стр. 129). Также поступалъ и Дранеръ (Zeitschr. f. anal. Chem., т. 11, стр. 434).

только тогда сгорает въ мышьяковистую кислоту, когда весь водородъ уже окислится. Если послѣдняго рода окисленіе будетъ затруднено охлажденіемъ, напримѣръ, при посредствѣ введенной въ пламя фарфоровой пластинки, то на послѣдней можетъ быть полученъ налетъ металлическаго мышьяка.

Подробности опыта слѣдующія. Источникомъ водорода служитъ химически чистый цинкъ (Руссенъ и Драперъ рекомендуютъ магній) и разведенная сѣрная кислота (1 : 8). Ихъ помещаютъ въ довольно объемистую стеклянку (рис. 9, а), наполнен-

Рис. 9.



ную не болѣе, какъ на одну треть, и закрытую пробкой съ двумя просверленными отверстиями. Черезъ послѣднія проходятъ трубка съ воронкообразнымъ расширеніемъ на верху для наливанія кислоты и испыдуемой жидкости и другая колѣчатая трубка *b*, которую полезно раздуть или до загиба или послѣ него, въ одномъ или въ двухъ мѣстахъ. Другой конецъ колѣчатой трубки герметически соединенъ съ трубкой *c*, наполненной хлористымъ кальціемъ и назначенной для высушиванія выделяющихся газовъ. Для этой цѣли можно употреблять или U-образно-изогнутую трубочку или обыкновенныя трубки для хлористаго кальція, употребляемыя при органическомъ анализѣ, но выѣтся и особенный, специально для этой цѣли устроенный аппаратъ, въ которомъ U-образная трубка на одной сторонѣ

сжата; сжатая часть загнута въ видѣ колѣна и шарообразно раздута въ одномъ или въ двухъ мѣстахъ. Посредствомъ концентрированной сѣрной кислоты не должно высушивать газа, такъ какъ онъ можетъ при этомъ разлагаться. Отто совѣтуетъ наполнять трубочку хлористымъ кальціемъ только въ ея второй половинѣ, первую же половину, ближайшую къ стѣннкѣ—кусочками ѣдкаго кали. При этомъ онъ имѣетъ въ виду при посредствѣ ѣдкаго кали нѣйтрализовать сѣрную кислоту, уносимую токомъ газа, такъ какъ иначе при дѣйствіи ея на хлористый кальцій можетъ образоваться соляная кислота, которая, въ свою очередь, можетъ дать хлористый мышьякъ ¹⁾). Я считаю нужнымъ говорить объ этомъ правилѣ еще и по другому основанію, а именно, имѣя въ виду поглощеніе образующагося сѣроводорода ²⁾, а это вещество я желаю бы удалить уже и потому, что оно дѣлаетъ обманчивою, вообще столь точную, пробу съ сѣрно-кислой окисью серебра, о чемъ рѣчь будетъ ниже. Къ сожалѣнію, упомянутое употребленіе ѣдкаго кали пригодно только тамъ, гдѣ мы совершенно увѣрены въ отсутствіи сюръмы (см. въ главѣ о сюръмѣ) или гдѣ дѣло идетъ объ открытіи одного только мышьяковистаго водорода. Сюръмянистый водородъ совершенно разлагается твердымъ ѣдкимъ кали, тогда какъ мышьяковистый водородъ не разлагается имъ даже въ присутствіи сюръмянистаго водорода. Другой конецъ трубки съ хлористымъ кальціемъ соединяется съ стеклянной трубкой d, изъ *свободнаго отъ свинца*, по возможности, трудноплавкаго стекла, имѣющей въ длину отъ $\frac{1}{2}$ до $\frac{3}{4}$ метра, 5—7 миллиметровъ въ просвѣтѣ и $1\frac{1}{2}$ миллиметра въ толщинѣ стѣнки (рис. 10). Эта трубка назначена для нагреванія газовой смѣси на столько, чтобы мышьяковистый водородъ разлагался. Она должна быть надлежащимъ образомъ подперта, чтобы не гнулась при нагреваніи. Конецъ ея вытянуть въ видѣ тонкаго острія. Отто совѣтуетъ предварительно сжимать ее непосредственно передъ тѣмъ мѣстомъ, гдѣ будетъ производиться нагреваніе, т. е., тамъ, гдѣ



¹⁾ См. *Otto*, Ausmittelung der Gifte, I. c.

²⁾ Какъ показалъ Кольбе, въ томъ случаѣ, когда при дѣйствіи сѣркой кислоты на цинкъ развивается температура выше 36° Ц., часть сѣрной кислоты восстанавливается въ сѣроводородъ (*Annal. d. Chem. u. Pharm.*, т. 119, стр. 174).

долженъ отлагаться возстановленный мышьякъ (рис. 11), а Драперъ предлагаетъ вдвигать въ сѣуженное мѣсто пучекъ изъ 10—12 платиновыхъ проволокъ. Нагрѣваніе производится посредствомъ Аргантовой спиртовой лампы или, — тамъ, гдѣ имѣется въ распоряженіи свѣтильный газъ, — посредствомъ Бунзеновской

Рис. 11.



горѣлки. Трубка должна накаливаться на мѣстѣ нагрѣванія до явственнаго краснаго цвѣта. Общее расположеніе прибора понятно изъ рис. 9. Дальѣйшее производство опыта не представляетъ никакихъ затрудненій. Должно, какъ сказано уже ранѣе, убѣдиться, что цинкъ и сѣрная кислота чисты, что достигается пропусканіемъ, по крайней мѣрѣ въ теченіи получаса, чрезъ нагрѣтую трубку одного водорода, и только тогда помѣщаютъ въ стеклянку вещество, изслѣдуемое на мышьякъ, когда по истеченіи этого времени въ трубкѣ не образуется темнаго налета мышьяка. Нѣтъ надобности говорить, что нагрѣваніе трубки должно начинаться только тогда, когда мы уже можемъ быть увѣрены, что струей образовавшагося водорода выгнать изъ прибора весь атмосферный воздухъ. Смѣсь водорода и атмосфернаго воздуха, находящаяся въ началѣ опыта, можетъ быть примѣнена для испытанія посредствомъ сѣрнокислой окиси серебра на присутствіе или отсутствіе мышьяка (о чемъ см. ниже).

Смотря по большому или меньшему содержанію мышьяка, налетъ его появляется быстрее или медленнее. Только послѣ того, какъ при часовомъ пропусканіи газа чрезъ раскаленную трубку не получится никакого налета, можно считать достовернымъ отсутствіе мышьяка. Для того, чтобы при продолжительномъ пропусканіи газа располагать равномерной струей его, Веррикенъ совѣтуетъ — я я присоединяюсь къ его мнѣнію — вставлять въ стеклянку третью стеклянную трубку, чрезъ которую, въ случаѣ надобности, можно пропускать изъ газометра чистый водородъ.

Въ большинствѣ случаевъ, гдѣ дѣйствительно имѣемъ дѣло съ отравленіемъ мышьякомъ, столь продолжительнаго пропусканія

газа, конечно, не потребуется; но, имѣя въ виду нѣсколько контрольных опытовъ, не должно пренебрегать полученіемъ мышьяковаго налета въ нѣсколькихъ различныхъ мѣстахъ стеклянной трубки. Для того, чтобы это было возможно, трубка должна имѣть означенную выше длину. Можно также попробовать зажиганіемъ пеллагрѣта предварительно (въ трубкѣ) газа и введеніемъ въ пламя холодной фарфоровой пластинки получить на ней мышьяковій налетъ.

Для послѣдней цѣли всего лучше употреблять пластинку неплавленнаго фарфора (бисквита), а тамъ, гдѣ такой не имѣется, можетъ служить внутренняя поверхность фарфоровой чашки, крышки тигеля и т. д. ¹⁾. Полученіе такого мышьяковаго зеркала требуетъ нѣкотораго навыка, особенно при незначительномъ содержаніи мышьяка (при очень малыхъ количествахъ реакція не удастся, и потому по отсутствію этой реакціи нельзя заключить объ отсутствіи мышьяка). Газъ не долженъ выходить изъ слишкомъ узкаго отверстія или слишкомъ сильной струей. Пластинка помещается приблизительно въ серединѣ пламени. Одно и то же мѣсто пластинки не должно оставаться въ пламени слишкомъ долго, такъ какъ иначе температура возмется на столько, что отложившійся мышьякъ снова улетучится. Прежде всего и здѣсь, если только опытъ не производится совершенно грубо, высушивание зажигаемаго газа надъ хлорестымъ кальціемъ непригодно. При полученіи этимъ путемъ мышьяковыхъ пятенъ можно посоветовать производить ихъ на различныхъ пластинкахъ, чтобы имѣть достаточно матеріала для позднѣйшихъ реакцій, а также и сохранить нѣкоторые изъ нихъ для представленія высшей инстанціи, какъ *corpus delicti*.

Описаннаго здѣсь опыта недостаточно для доказательства дѣйствительнаго нахожденія мышьяка. Сюрма при подобныхъ условіяхъ выдѣлится также въ видѣ чернаго налета. Вскорѣ мы подробнѣе займемся вопросомъ, какія должны быть дальнѣйшія доказательства того, что полученный налетъ есть дѣйствительно мышьякъ.

Но прежде необходимо сказать еще о нѣкоторыхъ предосторожностяхъ, важныхъ для этого способа открытія.

¹⁾ Истощающій фарфоръ не пригоденъ.

Въ случаѣ, если отъ недостатка кислоты развитіе водорода ослабѣетъ, должно рѣшительно остерегаться прибавленія въ стеклянку концентрированной сѣрной кислоты; съ самаго начала должно употреблять разведенную и уже вполне охладившуюся стріую кислоту (1 : 8); при дальнѣйшемъ прибавленіи должно брать кислоту той-же концентраціи. Если жидкость постепенно займетъ большую часть стеклянки, то часть ея должно быть отливаема въ надлежащія промежутки времени, а именно передъ прибавленіемъ жидкости, изслѣдуемой на мышьякъ. Присутствіе соединений нѣкоторыхъ металловъ (ртути) препятствуетъ развитію мышьяковистаго водорода. Другіе металлы (висмутъ) должны быть, по крайней мѣрѣ, восстановлены водородомъ изъ имѣющихся ихъ соединений прежде, чѣмъ произойдетъ образованіе мышьяковистаго водорода. Кромѣ того, я уже упоминалъ, что въ жидкости, по возможности, не должно быть ни азотной, ни азотистой кислотъ, и что должно быть избѣгаемо присутствіе хлора и его окисловъ, равно какъ соляной кислоты и ея солей ¹⁾). Точно также очень вредными могутъ быть сѣрнистая кислота, сѣрнистыя соединенія, сѣроводородъ и, наконецъ, въ особенности нѣкоторыя органическія вещества. Съ другой стороны Блондло доказалъ, что нѣкоторыя изъ послѣднихъ, напримѣръ, сахаръ, препятствуютъ образованію твердаго мышьяковистаго водорода. Онъ совѣтуетъ, въ случаѣ присутствія небольшихъ количествъ азотной кислоты, парализовать ея вліяніе прибавленіемъ нѣсколькихъ капель раствора леденца.

Если имѣемъ жидкость, содержащую мышьякъ, то часто узнаемъ объ этомъ уже при помѣщеніи ея въ стеклянку, служащую для развитія газа, такъ какъ тогда болѣею частію наступаетъ сильное образованіе пѣны, доходящее иногда до выбрасыванія

¹⁾ Если желаютъ изслѣдовать жидкость въ Маршевомъ аппаратѣ тотчасъ послѣ разрушенія органическихъ веществъ бертолетовой солью и соляной кислотой, не подвергая обработкѣ сѣроводородомъ, то я настоятельно совѣтую предварительно разложить всѣ хлористыя соединенія выпариваніемъ съ сѣрной кислотой. Такого рода выпариваніе должно продолжаться также до тѣхъ поръ, пока температура достигнетъ 170°, и здѣсь также для разрушенія послѣднихъ остатковъ органическихъ веществъ должно время отъ времени немного прибавлять порошкообразной селитры.—О возможности улетучиванія, въ присутствіи соляной кислоты, хлористаго цинка и о происходящихъ вслѣдствіе этого неудобствахъ см. у Вакенродера въ *Arch. f. Pharm.*, т. 70, стр. 14.

жидкости. Хотя совѣтуютъ для того, чтобы воспрепятствовать образованію пѣны, приливать къ жидкости нѣсколько капель алкоголя, но я не могу одобрить такого приѣма. Очень хорошую услугу оказываетъ предложенный Реллигомъ ¹⁾, аппаратъ для развитія газа (рис. 15, 16) ²⁾, при чемъ высунувашую стеклянку *h* должно замѣнить трубкой съ хлористымъ кальціемъ, а установительную трубку *k* — трубкой, изображенной на рисункѣ 11; острый конецъ послѣдней можетъ быть снабженъ платиновымъ наконечникомъ (подобно тому, какъ въ поильной трубкѣ). (См. также главу о фосфорѣ). Понятно само собою, что при этомъ въ стеклянку *a* помѣщаютъ цинкъ, сѣрную кислоту и изслѣдуемую жидкость.

Конечно, платиновый наконечникъ устранивается главнымъ образомъ для открытія фосфора (см. выше), но онъ пригоденъ и здѣсь, такъ какъ мышьяковистый водородъ горитъ синевато-бѣлымъ пламенемъ, — реакція, которая обыкновенно длится только до тѣхъ поръ, пока при выходномъ отверстіи стеклянной трубки температура не повысится на столько, что патръ начнетъ улетучиваться. Бѣльшеею частью моментъ этотъ, узнаваемый по желтому патровому окрашиванію пламени, наступать уже по прошествіи нѣсколькихъ секундъ, если газъ выходитъ не чрезъ платиновый наконечникъ. Характеристическое окрашиваніе пламени мышьяковистаго водорода было замѣчено Вакерпродеромъ еще въ 1830 году.

Предѣлъ чувствительности реакціи въ Мариевомъ аппаратѣ былъ опредѣляемъ Отто. Жидкости, содержащія $\frac{1}{100}$ милгрм. мышьяковистой кислоты въ 1 куб. сант., давали при употребленіи 80—100 куб. сант. еще явственный налетъ. Цесгеръ (1. с.) даетъ, какъ предѣлъ чувствительности, присутствіе 0,1 милгрм. ³⁾ Найдено, что количество жидкости, приливаемой сразу въ аппаратъ, оказываетъ существенное вліяніе на количество развивающагося мышьяковистаго водорода (Отто). Жидкость,

¹⁾ *Fresenius*, Zeitschr. f. anal. Chem., т. 2, стр. 34.

²⁾ О другой формѣ аппарата см. у *Митчелли* въ *Lehrb. d. Chemie u. Arch. f. Pharm.*, т. 33, стр. 121; далѣе, у *Мора* въ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, т. 5, стр. 298.

³⁾ Другія, совершенно отличныя отъ приведенныхъ, данныя сообщаетъ, впрочемъ, *Франк* въ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, т. 3, стр. 201.

въ которой долженъ быть открываемъ мышьякъ, должна приливаться въ Маршевъ аппаратъ непремѣнно небольшими порціями и при томъ весьма постепенно ¹⁾). Но мною уже ранѣе было замѣчено, что способъ этотъ обнаруживаетъ не весь мышьякъ, дѣйствительно находящійся въ жидкости, и въ этомъ состоитъ его невыгода.

При пропусканіи водорода, полученнаго въ Маршевомъ аппаратѣ, въ растворъ хлористаго золота, послѣднее восстанавливается въ случаѣ присутствія мышьяковистаго водорода. Впрочемъ, восстановление происходитъ только весьма медленно, и значительныя количества мышьяковистаго водорода, — по крайней мѣрѣ, по моимъ наблюденіямъ, — улетучиваются, не разлагаясь.

Очень незначительные слѣды мышьяка могутъ быть еще открыты, если газъ, выходящій изъ Маршева аппарата, направлять на полоску шведской бумаги, смоченную растворомъ сѣрнокислой окиси серебра или пропускать его чрезъ растворъ той же соли ²⁾). Въ первомъ случаѣ образуется бурое пятно восстановленнаго серебра, а во второмъ случаѣ изъ жидкости также выдѣляется металлическое серебро въ видѣ черно-бурого аморфнаго осадка, тогда какъ въ жидкости находится мышьякъ, окисленный въ мышьяковистую кислоту. Отфильтровавъ серебро, осадивъ затѣмъ избытокъ серебрянной соли соляной кислотой и снова отфильтровавъ хлористое серебро, въ фильтратѣ получаютъ мышьяковистую кислоту, которую снова можно осадить сѣрководородомъ. Я полагаю, что, если при производствѣ этого опыта не произойдетъ никакого измѣненія серебрянной соли, то вообще нельзя ожидать нахожденія мышьяка и потому, при изслѣдованіи на мышьякъ, я никогда не забываю направлять водородную газовую смѣсь (въ особенности до тѣхъ поръ, пока она еще смѣшана съ атмосфернымъ воздухомъ и потому еще непригодна для другихъ испытаній) на полоску шведской бумаги, смоченную растворомъ серебра. Впрочемъ, должно замѣтить, что, хотя этотъ способъ очень пригоденъ для полученія *отрицательнаго* доказательства, т. е., доказательства отсутствія мышьяка, но въ томъ случаѣ, гдѣ

¹⁾ См. *Otto*, Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie, 3 Aufl., Braunschweig, 1860 и *Ausmittelung der Gifte*, 3 Aufl., стр. 65.

²⁾ Прежде употребляли для этой цѣли азотнокислую окись серебра, но, по новымъ наблюденіямъ, сѣрнокислая соль заслуживаетъ преимущества.

появляется бурое пятно, последнее не может прямо служить *положительным* доказательством присутствія яда. Если не принято предосторожности для совершеннаго удаленія сѣроводорода, то послѣдній можетъ дать бурое пятно сѣринстаго серебра. Точно также при недостаточномъ разрушеніи органическихъ веществъ, углеводовъ и т. д., послѣднія могутъ дать тоже явленіе. Болѣе важно то обстоятельство, что фосфористый водородъ и сюрмянистый водородъ даютъ такіа-же окрашиванія, и хотя при правильномъ ходѣ анализа первый не можетъ найдѣться въ испытуемой жидкости, но присутствіе послѣдняго не избѣжно, если только вообще находится сюрма (и если сюрмянистый водородъ не былъ предварительно удаленъ посредствомъ ѣдкаго кали).

Къ способу Марша примыкаетъ видоизмѣненіе, предложенное Гюссопомъ, при чемъ газовая смѣсь, содержащая мышьяковистый водородъ, пропускается надъ кусочкомъ подогрѣваемаго іода. Получается кристаллическій налетъ іодистаго мышьяка. При этомъ сюрмянистый водородъ относится сходно съ мышьяковистымъ водородомъ ¹⁾.

Кромѣ способа Марша и сообщенныхъ дополненій къ нему, иногда употребляются еще слѣдующіе способы для открытія мышьяка.

II. Способъ Берцеліуса съ видоизмѣненіями, предложенными Дюфло и Гиршемъ.

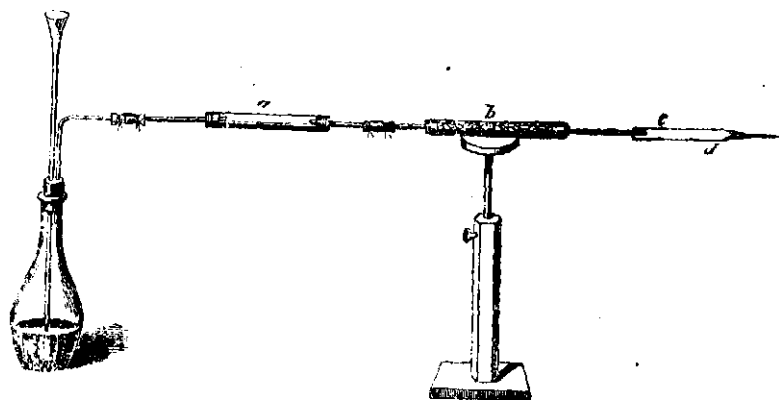
Сѣринистый мышьякъ (печистый) растворяется въ амміакѣ; растворъ выпаривается почти до суха; влажный еще остатокъ смѣшивается съ безводнымъ углекислымъ натромъ (приблизительно съ двойнымъ количествомъ по вѣсу), и смѣси придается форма маленькихъ цилиндровъ, которые возможно хорошо высушиваются при низкой температурѣ; затѣмъ высушенные цилиндры помѣщаются въ восстановительную трубку изображеннаго здѣсь прибора (рис. 12) и тамъ подвергаются дѣйствию струи водорода ²⁾. Послѣ того, какъ предварительнымъ осторожнымъ

¹⁾ Comptes rend., т. 67, стр. 56.

²⁾ Для полной увѣренности въ томъ, что водородъ чистъ, онъ долженъ быть пропускаемъ, по Дюфло и Гиршу, чрезъ трубку *a*, въ которой находится вата, налитая растворомъ судемы (лучше, какъ я полагаю, вмѣсто ваты

нагрѣваніемъ изъ восстановительной трубки удалена будетъ вся влажность, се нагрѣвають помощью аргантовой лампы и полу-

Рис. 12.



чаютъ на болѣе холодныхъ мѣстахъ палеть мышьяка (см. рис. 13: *d-e* мѣсто, въ которомъ цилиндръ нагрѣвается, *c-h* палеть). Объясненіе этого процесса дано Г. Розе ¹⁾. И здѣсь въ видѣ на-

Рис. 13.



лета получается чистый мышьякъ. Способъ этотъ въ сравненіи съ предыдущимъ долженъ казаться проще, но онъ еще менѣе свободенъ отъ источниковъ ошибокъ. Во-первыхъ, часть мышьяка всегда улетучивается вмѣстѣ съ водородомъ; во вторыхъ, смѣсь, нагрѣваемая въ струѣ водорода, какъ это показало Розе (1. с.), выделяетъ не весь мышьякъ; и, наконецъ, и здѣсь сурьма относится одинаково съ мышьякомъ. Преимущество этого способа состоитъ развѣ только въ томъ, что для развитія водорода не должно съ такой тщательностью готовить реактивы, свободные отъ мышьяка, такъ какъ мы имѣемъ средство вполне очистить газъ отъ мышьяка прежде, чѣмъ онъ начнетъ дѣйствовать.

брать кусочки пемзы, а вмѣсто раствора сулемы — растворъ сѣрнокислой окиси серебра). Понятно само собою, что пропускаемъ чрезъ трубочку съ хлористымъ кальціемъ (*b*) газъ снова долженъ быть высушенъ. Во второй половинѣ последней могутъ находиться кусочки ѣдкаго кали. Восстановительная трубка *c* готовится изъ части трубки, употребляемой для элементарнаго органическаго анализа. Понятно, что для развитія водорода можно также пользоваться видоизмѣненіемъ прибора Рѣлнга, изображеннаго на рис. 15 и 16.

¹⁾ Pogg. Ann., т. 90, стр. 563.

Дюфло и Гиршъ (1. с.) старались устранить потерю мышьяка, происходящую отъ улетучиванія той его части, которая находится въ смѣси въ видѣ сѣрнистаго мышьяка съ сѣрнистымъ натріемъ, тѣмъ, что предварительно окисляли сѣрнистый мышьякъ концентрированной азотной кислотой въ мышьяковую кислоту, нѣйтрализовали послѣднюю посредствомъ ѣдкаго кали (или натра), смѣшивали остатокъ съ шестернымъ количествомъ прокаленного виннаго камня и приготавливали изъ смѣси помощью воды цилиндры, которые послѣ *полнаго* высушиванія подвергались вышеописанному нагрѣванію въ струѣ водорода. Однако, и это видоизмѣненіе раздѣляетъ съ предъидущимъ то неудобство, что часть мышьяка теряется чрезъ улетучиваніе, и что возможно смѣшеніе съ сурьмой.

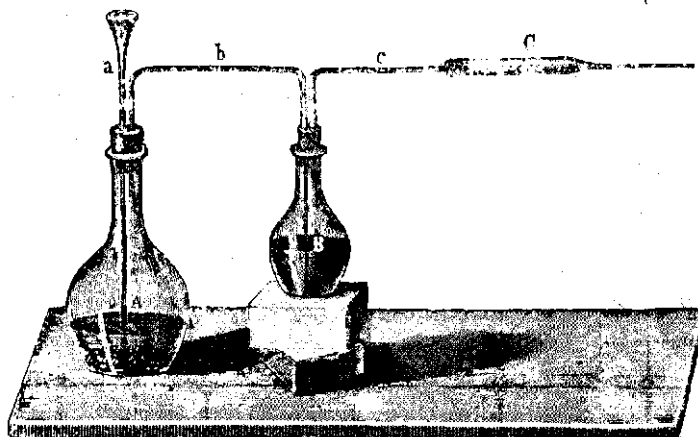
III. Способъ Фрезеніуса и Бабо ¹⁾.

При этомъ способѣ мышьякъ стараются выдѣлить изъ соединенія его съ сѣрой, а именно посредствомъ нагрѣванія со смѣсью углекислаго натра и ціанистаго кали при устраненіи доступа атмосфернаго воздуха. Послѣднее достигается посредствомъ струи сухой углекислоты, которую получаютъ изъ мрамора помощью соляной кислоты, высушиваютъ надъ хлористымъ кальціемъ или сѣрной кислотой, а затѣмъ пропускаютъ чрезъ восстановительную трубку. Для этого опыта названные авторы предлагаютъ изображенный здѣсь приборъ (рис. 14). Совершенно высушенный (чистый) сѣрнистый мышьякъ въ томъ видѣ, какъ онъ осаждается сѣроводородомъ изъ раствора, освобожденнаго отъ органическихъ примѣсей и т. д., смѣшивается съ 12 чч. смѣси изъ 3 частей безводнаго углекислаго натра и одной части ціанистаго кали и помещается въ приборъ С. Смѣсь насыпаютъ на свернутую желобкомъ полоску картоной бумаги, послѣдняя вдвигается въ восстановительную трубку, затѣмъ трубка поворачивается около своей продольной оси на 180°, и бумажка извлекается пинцетомъ. И здѣсь, прежде чѣмъ приступить къ восстановленію, должно осторожнымъ нагрѣваніемъ помощью спиртовой лампы, по возможности, освободить смѣсь и самую трубку отъ находящейся въ нихъ влаги. Послѣ-

¹⁾ 1. с. См. также Фрезеніуса, Anleitung zur qual. chem. Anal.

дующее нагревание совершается также помощью аргантовой спиртовой лампы или газовой горелки Бунзена. Мышьякъ видѣ-

Рис. 14.



А, стеклянка для развитія углекислоты. В, стеклянка для высушиванія газа концентрированной сѣрной кислотой. С, восстановительная трубка.

лется на болѣе холодныхъ частяхъ трубки въ восстановленномъ состояніи, но улетучиваніе небольшой его части неизбежно. Въ послѣднемъ убѣждаются по чесночному запаху, свойственному газу, выходящему изъ трубки. Далѣе, по Розе (1. с.), часть мышьяка, находящаяся въ видѣ соединенія сѣрнистаго мышьяка съ сѣрнистымъ натріемъ, избѣгаетъ восстановленія, а въ присутствіи свободной сѣры въ осадкѣ отъ сѣроводорода мышьякъ даже вовсе не будетъ улетучиваться. На этомъ основаніи можно посоветовать предварительно окислять сѣрнистый мышьякъ по способу, указанному въ § 357. Фрезеніусу удавалось открывать такимъ образомъ еще 0,0002 грм. мышьяковистой кислоты. По Цвенгеру (1. с.), можно открыть только 0,005 грм., по Отто, — не болѣе 0,001 грм. Вообще производство опыта требуетъ нѣсколько большаго навыка, чѣмъ при способѣ Марша. *Большое преимущество этого способа заключается въ томъ обстоятельстве, что соединеніе сюрмы при такихъ-же условіяхъ не даетъ налета восстановленной сюрмы (равнымъ образомъ не вредитъ и присутствіе олова. Розе, 1. с.).* Къ числу преимуществъ способа должно отнести также еще и то обстоятельство, что не только сѣрнистыя соединенія, но также окислы мышьяка, его соли и т. д. (первыя съ упомянутыми выше ограниченіями) могутъ

быть прямо изслѣдованы по этому способу. О возможномъ смѣшеніи получаемого при этомъ мышьяковаго зеркала съ налетомъ изъ сѣрнистой ртути см. Фрезениуса, *Zeitschr. für anal. Chemie*, Jahrg. 3, стр. 143. Вмѣсто прибора, изображеннаго на рисункѣ 14, заслуживаетъ также употребленія представленный

Рис. 15.



здесь приборъ Реллига, пригодный, какъ для описаннаго, такъ и для другихъ подобныхъ опытовъ. См. рис. 15 и 16:

Рис. 16. *a* — Вульфовъ стеклянка, наполненная до $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ крупными кусочками мрамора, *b* — колба, прикрѣпленная къ стеклянкѣ *a* посредствомъ пробки *c* и сообщающаяся съ нею чрезъ трубку *d*. Чрезъ трубку *e*, нѣсколько загнутую вверхъ и также укрѣпленную въ пробкѣ, при *c* (смотри рис. 16) возможенъ выходъ воздуха изъ стеклянки *b*. Трубка *d* снабжена запирающимъ снарядомъ *f*; она должна доходить почти до дна стеклянки *a*. Кислота прибавляется чрезъ обыкновенную, запирающуюся трубку *l* (съ воронкообразнымъ расширеніемъ). Закрытіе ея можетъ быть производимо посредствомъ нѣсколько суженной конической стеклянной палочки съ надѣтой на нее каучуковой трубкой. Зажимнымъ краномъ *g* регулируется струя газа ¹⁾.

¹⁾ См. также Фрезениуса, *Anleit. zur qual. Analyse*, изд. 12, стр. 180.

Относительно некоторых способов открытія мышьяка, основанных на сходныхъ началахъ, но имѣющихъ значеніе только тамъ, гдѣ мы располагаемъ большимъ количествомъ матеріала, сказано будетъ ниже.

IV. Способъ Цвѣнгера ¹⁾.

Примыбаетъ къ вышеописанному способу Шнейдера и Файфа. Полученный тамъ дестиллятъ насыщается сѣроводородомъ, выдѣлившійся сѣрнистый мышьякъ отфильтровывается, промывается, обливается концентрированной азотной кислотой, и смѣсь выпаривается до-суха. Остатокъ смѣшивается съ азотнокислымъ натромъ, смѣсь нагревается до плавленія, сплавленная масса растворяется въ водѣ, и изъ раствора посредствомъ магнезіальной смѣси ²⁾ и амміака осаждается мышьяковокислая амміаком-магнезія. Последняго рода осадокъ долженъ быть промытъ смѣсью изъ одной части амміака и трехъ частей воды, высушенъ ³⁾ при 100° и смѣшанъ съ небольшимъ количествомъ сухаго угля и углекислаго натра ⁴⁾ и, далѣе, съ 10 вѣсовыми частями сухаго щавелевокислаго натра. Вся смѣсь помѣщается въ запаянную внизу стеклянную трубку, имѣющую 3 миллиметра въ діаметрѣ, въ которую предварительно помѣщается 20 частей сухаго щавелевокислаго натра и которую затѣмъ оттягиваютъ кверху въ видѣ тонкаго острія. Послѣ того, какъ стѣнки трубки достаточно очищены, ее нагреваютъ, начиная снизу и постепенно доходя до окрашеннаго углемъ слоя, содержащаго мышьякъ. Когда нагреваніе дошло до этого слоя и можно быть увѣреннымъ, что атмосферный воздухъ вытѣсненъ окисью углерода и углекислотой, тогда верхнее отверстіе трубки запаивает-

¹⁾ См. *Zeitschr. f. Chem. u. Pharm.*, 1862, т. 38; также въ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, Jg. 1, стр. 394.

²⁾ Растворъ горькой соли или хлористаго магнія, обработанный такимъ количествомъ нашатыря, чтобы амміакъ не давалъ никакого осадка.

³⁾ Избытка нашатыря должно избѣгать, такъ какъ онъ дѣлаетъ осадокъ легче растворимымъ, и потому часть мышьяка можетъ быть потеряна. См. *Витштейна* въ *Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem.*, Jahrg. 2, стр. 19; въ особенности же *Нуллера*, *ibid.*, т. 10, стр. 52.

⁴⁾ Уголь для того, чтобы сдѣлать замѣтнымъ слой, содержащій мышьякъ, а углекислый натръ для увеличенія массы и для того, чтобы могъ образоваться углекислый амміакъ.

ся и нагревается слой, содержащий мышьяк. Последний отлагается надъ этимъ слоемъ въ видѣ компактнаго узкаго кольца. Понятно, что способъ этотъ стремится къ устраненію тѣхъ неудобствъ, которыхъ нелишны способы Берцелиуса-Дюфлю-Гириша и Фрезениуса-Бабо, и что при немъ невозможно смѣшеніе съ сурьмой, но во всякомъ случаѣ способъ этотъ въ свою очередь невыгоденъ съ другой стороны, а именно въ томъ отношеніи, что мышьяковокислая амміяко-магнѣзія не вполне нерастворима въ водѣ. Цвейгеръ даетъ, какъ предѣлъ опредѣлимости мышьяка 0,02 мгрм. Само собою понятно, что такимъ же образомъ можетъ быть изслѣдованъ и осадокъ сѣрнистаго мышьяка, полученный какимъ-либо другимъ путемъ.

У. Способъ Рейнша.

Можетъ имѣть значеніе только, какъ предварительная проба. Онъ обнаруживаетъ, по согласнымъ опытамъ Рейнша и Шерера (1. с.), очень незначительныя количества (даже при разведеніи 1 : 120000, а при кипяченіи даже при 1 : 250000). Онъ основанъ на томъ, что въ солянокисломъ растворѣ мышьяковистой кислоты мѣдная пластинка (по Тейлору мѣдная проволока) болѣе или менѣе быстро покрывается сѣрой оболочкой мѣдной лигатуры мышьяка (состоящей, по Линперту ¹⁾, изъ 1 атома мышьяка и 5 атомовъ мѣди). Хотя при известной концентраціи раствора мышьяковая кислота также даетъ эту реакцію, но когда Вертеръ бралъ растворъ съ 0,2—0,36% этой кислоты, то реакціи или не появлялась вовсе или наступала только чрезъ продолжительное время и при переменномъ нагреваніи и охлажденіи ²⁾. Соли ртути, серебра и мѣди даютъ такую-же реакцію, и для открытія перваго изъ этихъ металловъ видоизмѣненіе этого способа имѣетъ большую важность (см. главу о ртути). О томъ, что сѣрнистая кислота можетъ давать такую-же реакцію, сообщили въ недавнее время Рейншъ ³⁾; селенистая кислота можетъ также дать поводъ къ ошибкамъ. Первое свойство весьма важно, такъ какъ Вертеръ предлагаетъ тамъ, гдѣ находится мышьяковая

¹⁾ Journ. f. pract. Chem., т. 68, стр. 168.

²⁾ Ibid., т. 82, стр. 286.

³⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 1, стр. 220. Тамъ же описаны и некоторые контрольные опыты, предложенные Фрезениусомъ.

кислота, возстановлять ее въ мышьяковистую посредствомъ сѣрнистой кислоты. Слѣдовательно, тамъ, гдѣ желаютъ воспользоваться этой реакціей, должно очень тщательно удалить избытокъ возстановляющаго средства. О реакціяхъ сюрмы при такихъ-же условіяхъ имѣются сообщенія Одлинга и Ватсона и въ особенности Шерера ¹⁾. Употребляя этотъ способъ, слѣдуетъ положительно убѣдиться въ отсутствіи веществъ, дѣйствующихъ одинаковымъ образомъ. Если, напр., отсутствіе сѣрнистой кислоты не вполне доказано, то могутъ быть вообще принимаемы въ соображеніе слѣдующія, данныя Рейншемъ, различія въ осадкахъ, производимыхъ мышьякомъ съ одной стороны и сѣрнистой кислотой — съ другой. Мышьяковый налетъ довольно крѣпко пристаетъ къ мѣди и не пачкается. Налетъ же, произведенный сѣрнистой кислотой, имѣетъ болѣе темный черпый цвѣтъ и можетъ быть удаленъ стираніемъ пальцами. Первый отпадаетъ при взбалтываніи съ амміакомъ въ видѣ листочковъ, второй не отпадаетъ; первый растворяется въ кипящей смѣси равныхъ объемовъ соляной кислоты (обыкновенной концентраціи) и воды съ развитіемъ водорода; второй переставляется; первый исчезаетъ при нагреваніи мѣдной пластинки (высушенной) въ стеклянной трубкѣ, при чемъ на болѣе холодныхъ частяхъ послѣдней отлагается бѣлое кристаллическое кольцо мышьяковистой кислоты (содержащее, по Липперту, только часть мышьяка); второй не улетучивается при этихъ условіяхъ. О ртутномъ налетѣ, дающемъ при тѣхъ-же условіяхъ ртуть въ металлическомъ состояніи, подробнѣе будетъ сказано въ § 395, 2. Сюрма даетъ на мѣди болѣе синеватый налетъ, который при нагреваніи не даетъ кристаллическаго возгона. Сюрмяный налетъ растворяется при нагреваніи съ водою, получившей щелочную реакцію отъ прибавленія небольшого количества калийнаго щелока и красноватый цвѣтъ отъ марганцовокислаго кали, въ видѣ сюрмянокислаго кали. Обезцвѣченную жидкость отфильтровываютъ отъ осажденной водной окиси марганца и испытываютъ послѣ подкисленія соляной кислотой на сюрму посредствомъ сѣрводорода. О налетѣ кадмія см. § 457, 8.

Для Рейншевой пробы на мышьякъ можетъ служить всякій, не слишкомъ кислый растворъ мышьяковистой кислоты или ея

¹⁾ Dingler's polyt. Journal, t. 135, стр. 441.

солей; органическія вещества лучше предварительно удалить, но они не всегда препятствуютъ реакціи, особенно при большомъ содержаніи мышьяка. Первоначально Рейншъ совѣтовалъ вообще ограничиваться извлеченіемъ изслѣдуемой смѣси, разведенной соляной кислотой (1 : 6) и испытаніемъ процѣженной вытяжки мѣдью ¹⁾).

VI. Способъ Озана, Готье дѣ Клобри, Блоксэма ²⁾ и другихъ.

Онъ имѣетъ въ виду выдѣленіе мышьяка электролитическимъ путемъ, а именно въ видѣ мышьяковистаго водорода. Я излагаю его здѣсь, такъ какъ онъ установленъ окончательно Блоксэмомъ. Возможно, что это есть самый чувствительный изъ всѣхъ извѣстныхъ способовъ, по результатъ его имѣетъ значеніе только тогда, когда всѣ реактивы, предварительно дѣйствующіе на объектъ изслѣдованія, будутъ подлежащимъ образомъ испытаны на мышьякъ по тому-же способу. Въ U-образную трубку, удобно вмѣщающую, по крайней мѣрѣ, 30 грм. жидкости, вливается разведенная сѣрная кислота и затѣмъ вводится изслѣдуемое вещество. Одна вѣтвь трубки закрыта пробой, чрезъ которую проходитъ съ надлежащимъ изолированіемъ платиновая пластинка, представляющая отрицательный полюсъ пятидюймовой батареи Грове, далѣе трубка съ воронкообразнымъ расширеніемъ и, наконецъ, газоотводная трубка. Последняя назначена для проведенія образующагося мышьяковистаго водорода въ приборъ съ хлористымъ кальціемъ, откуда онъ переходитъ въ трубку, въ которой можетъ быть нагреваемъ и разлагаетъ совершенно также, какъ и въ Маршевомъ аппаратѣ. Другая вѣтвь U-образной трубки открыта и соединена съ положительнымъ полюсомъ батареи. Органическія вещества, говорятъ, не препятствуютъ развитію мышьяковистаго водорода. Обусловливаемое ими образованіе

¹⁾ Для удостовѣренія въ томъ, что употребляемая для этой цѣли мѣдь свободна отъ мышьяка, можно примѣнять способъ, предложенный для этого случая *Одличомъ* и описанный въ *Chemical News*, 1863 (n° 189), стр. 27, а въ извлеченія въ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, Jg. 2, стр. 388.

²⁾ См. *Verh. d. Würzburger phys. med. Ges.*, 1839. *Journ. d. chim. et d. phys.*, 3 sér., XVII, стр. 125. — *Chemic. soc. Q. J.* т. 13, стр. 12 и 338. — *Pharm. Journ.*, 2 sér., II, стр. 528 и III, стр. 607. — *Jahresberichte für Chem.*, 1850, стр. 602 и 1860, стр. 613, и, наконецъ, *Fresenius, Zeitschr. für anal. Chem.*, т. 1, стр. 483.

пѣны устраняется прибавленіемъ небольшого количества алко-голя. Для значительныхъ количествъ жидкости Блоксэмъ ¹⁾ предлагаетъ употреблять стеклянный колоколь, черезъ горлышко котораго, кромѣ стеклянной трубки для отведенія газа, прохо-дитъ платиновая проволока, оканчивающаяся внизу платиновой пластинкой. Колоколь затягивается снизу пергаментной бумагой и стоитъ въ цилиндрѣ съ разведенной сѣрной кислотой, въ ко-торую также погружена платиновая пластинка. Последняя слу-житъ положительнымъ полюсомъ батареи Грове. Означенныя приспособленія можно произвести на діализаторѣ, изображен-номъ на рисункѣ 2 (стр. 30). Предѣлъ чувствительности указы-вается при 0,00076 грм., что скорѣе слишкомъ много, чѣмъ слишкомъ мало. Большія количества соляной кислоты, а так-же сулемы препятствуютъ реакціи; мышьяковая кислота дол-жна быть предварительно восстановлена въ мышьяковистую. Сурьма при такихъ-же условіяхъ отчасти выдѣляетъ сурьмяни-стый водородъ. Остальные металлы остаются въ жидкости въ восстановленномъ состояніи и позднѣе могутъ быть изслѣдованы отдѣльно.

Наконецъ, я желалъ бы еще разъ вернуться къ *отдѣленію мышьяка посредствомъ діализа*, такъ какъ именно при мышьякѣ способъ этотъ, по собственному моему опыту и по мнѣнію мно-гихъ другихъ химиковъ, даетъ прекрасные результаты. Грэмъ ²⁾ удавалось выдѣлять мышьякъ такимъ образомъ въ относительно большихъ количествахъ изъ смѣсей съ бѣлкомъ (жидкимъ и свернутымъ), клеемъ, гумми, молокомъ, кровью и т. д., а также и изъ животныхъ внутренностей. Равнымъ образомъ Бухнеру ³⁾ и мнѣ ⁴⁾ удавалось отдѣленіе мышьяка изъ содержаемаго желудка и изъ большого числа другихъ смѣсей. Но такъ какъ въ боль-шинствѣ случаевъ во внѣшнюю жидкость переходятъ въ то-же время и другія вещества, а въ томъ числѣ и органическія, то слѣдуетъ разрушать эти послѣднія до дальнѣйшаго изслѣдованія на мышьякъ. Какъ здѣсь, такъ и при дальнѣйшихъ пробахъ, пригодны указанія, изложенныя выше.

¹⁾ Jahresberichte f. Chem., 1860, стр. 615.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., т. 121, стр. 63.

³⁾ Neues Repert d. Pharm., т. 12, стр. 62.

⁴⁾ I. с.

§ 359. Описанные до сихъ поръ способы (I—IV и VI) доставляютъ намъ мышьякъ въ возстановленномъ состояніи, не исключая, однако, той возможности, что полученный налетъ произведенъ и другимъ веществомъ (сюрмой, отчасти также ртутью и т. д.). Поэтому требуются прежде всего нѣкоторыя *реакціи*, которыя могли бы служить доказательствомъ тождества полученнаго налета съ мышьякомъ. При этомъ я преимущественно имѣю въ виду тотъ случай, когда для полученія налета употреблены были способъ I или VI и когда получено нѣсколько зеркальных налетовъ. Впрочемъ, уже и здѣсь нельзя не указать на нѣкоторые различія между мышьякомъ и сюрмой.

Такъ называемыя мышьяковыя зеркала должны обладать слѣдующими свойствами.

1) Они должны образовать сѣрый сплошной слой, въ тонкихъ мѣстахъ обладающій бурнымъ металлическимъ блескомъ (не бархатисто-черный, какъ при сюрмѣ, и не состоящій при разсматриваніи въ лупу изъ отдѣльных шариковъ, какъ это бываетъ большею частію при ртути). По краямъ они не должны являться сплавленными (какъ при сюрмѣ). Наконецъ, мышьяковый налетъ образуется только *впереди* нагреваемого мѣста, тогда какъ сюрминой налетъ (такъ какъ сурьмянистый водородъ легче разлагается, отлагается большею частію, какъ впереди, такъ и позади нагреваемого мѣста. Часто замѣчаютъ очень явственно двѣ различныя области въ мышьяковомъ зеркалѣ, одну болѣе бурую, и другую, болѣе металлически-блестящую; онѣ соответствуютъ двумъ изомѣреніемъ мышьяка, обладающимъ различною летучестію.

2) При нагреваніи въ струѣ водорода или другаго индифферентнаго газа они легко могутъ быть перегоняемы съ мѣста на мѣсто; при нагреваніи же съ доступомъ воздуха окисляются въ мышьяковистую кислоту, которая осаждается на болѣе холодныхъ частяхъ трубки въ видѣ безцвѣтнаго кристаллическаго налета и легко можетъ быть узнано чрезъ лупу по сильному преломленію свѣта и по формѣ отдѣльных кристалликовъ, являющихся въ видѣ тетраэдровъ или октаэдровъ ¹⁾.

¹⁾ Изображеніе ихъ см. у Гельмгольца, *Das Mikroskop in der Toxicologie*, 1863, табл. I. По Гельмгольцу, можно такимъ образомъ отличать еще количества въ 0,0006 грама. Въ канадскомъ бальзамѣ кристаллы не растворяются. Относительно самаго опыта имѣется еще болѣе старое указаніе Гюи (*Princ. of forensic medicine*) и Тейлора (*On poisons*).

Для этихъ опытовъ можно употреблять одно и тоже зеркало, а именно такое, которое получено на внутренней поверхности стеклянной трубки. Сюрма гораздо труднѣе улетучивается въ струѣ водорода. Прежде, чѣмъ это произойдетъ, она измѣняется въ маленькіе, различимые подь лупой, блестящіе шарики; при нагреваніи съ доступомъ воздуха она обращается въ аморфную окись сюрмы. Ртутный налетъ при нагреваніи на воздухѣ не окисляется. Улетучивающаяся часть мышьяковаго зеркала распространяетъ характеристическій чесночный запахъ; сюрма (я ртуть) не обнаруживаетъ никакого особеннаго запаха при улетучиваніи.

3) При смачиваніи растворомъ хлорноватисто-кислаго натра ¹⁾ мышьяковый налетъ исчезаетъ почти мгновенно. Пятна же сюрмы развѣ только механически отторгаются отъ пластинки, но сюрма не растворяется. Если мышьякъ и сюрма находятся одновременно, то первый, какъ болѣе летучій, находится по краю зеркала, сюрма же въ серединѣ; первый растворяется, вторая остается ²⁾. (Это относится къ тому случаю, когда для опыта употребляется мышьяковое зеркало, полученное на фарфоровой пластинкѣ).

4) Если мышьяковое зеркало смачивается небольшимъ количествомъ сѣрнистаго аммоніа, и смоченное мѣсто осторожно ³⁾ нагревается до испаренія жидкости, то получается желтый остатокъ сѣрнистаго мышьяка; сюрма даетъ оранжевый остатокъ сѣрнистой сюрмы (Розе). Полученный при этомъ сѣрнистый мышьякъ нерастворимъ въ соляной кислотѣ обыкновенной концентрации, тогда какъ сѣрнистая сюрма растворяется въ ней. Если чрезъ трубку, въ которой находится мышьякъ или сюрма, медленно пропускать слабую струю сѣроводорода и въ тоже время слегка нагревать часть трубки, лежащую тогчасъ позади

¹⁾ Эта прекрасная проба, обнародованная впервые Блэнфомъ, требуетъ, чтобы въ растворѣ не содержалось свободнаго хлора. Я готовлю этотъ растворъ изъ хлорной извести, которую растворяю въ водѣ и до тѣхъ поръ обрабатываю углекислымъ газомъ, пока получается осадокъ углекислой извести. Жидкость, отфильтрованная отъ осадка и сохраняемая въ маленькихъ, совершенно наполненныхъ ею, стеклянкахъ (съ стеклянными пробками), долгое время остается пригодной.

²⁾ Вакенродеръ, Arch. f. Pharm., т. 70, стр. 16.

³⁾ Такъ какъ сѣрнистый мышьякъ при высокой температурѣ улетучивается,

пятна, то мышьякъ тоже переходит въ желтое, а сурьма въ оранжевое или чернобурое сѣрнистое соединеніе (Фрезеніусъ, Петтенкоферъ). Если затѣмъ надъ сѣрнистыми соединеніями пропускать сухой хлористоводородный газъ ¹⁾, то сурьма улетучивается въ видѣ пятихлористаго соединенія, даже безъ дальнѣйшаго нагрѣванія соответственнаго мѣста трубки тогда капль сѣрнистый мышьякъ остается неизмѣненнымъ.

5) При обливаніи каплей азотной кислоты, уд. в. 1,3, какъ сурьма, такъ и мышьякъ, растворяются. Если растворъ готовится на холоду, то имѣющійся мышьякъ переходитъ въ него въ видѣ мышьяковистой кислоты, а эта послѣдняя даетъ съ растворомъ амміачной ²⁾ азотнокислой окиси серебра красивый желтый осадокъ мышьяковистокислой окиси серебра, лишь только жидкость сдѣлается совершенно нейтральной. Нейтральную реакцію можно получить также и осторожнымъ прибавленіемъ амміака, и тогда потребуется только растворъ азотнокислой окиси серебра (см. § 360). Сурьма при тѣхъ-же самыхъ условіяхъ не осаждается. Если, напротивъ, обрабатывать растворы въ азотной кислотѣ сѣроводородомъ, то должны выдѣлиться или желтый сѣрнистый мышьякъ или оранжевая сѣрнистая сурьма. И для этихъ опытовъ лучше всего употреблять зеркала, получаемыя на фарфоровой пластинкѣ. Впрочемъ, должно остерегаться прибавленія слишкомъ большаго количества азотной кислоты. Если желаютъ удалить избытокъ послѣдней нагрѣваніемъ, то часть мышьяковистой кислоты переходитъ въ мышьяковую, которая съ растворомъ серебра даетъ краснобурый осадокъ (мышьяково-кислая окись серебра).

6) Если растворить неслишкомъ малое мышьяковое зеркало въ кипящей соляной кислотѣ съ прибавленіемъ кусочка бертолетовой соли, то охлажденный растворъ не долженъ давать отъ прибавленія небольшихъ количествъ виннокаменной кислоты, нашатыря и амміака, даже по прошествіи нѣсколькихъ часовъ,

¹⁾ Фрезеніусъ, *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, т. 43, стр. 361.—Необходимый для опыта хлористоводородный газъ получается нагрѣваніемъ концентрированной сѣрной кислоты (приблизительно 10 ч. съ поваренной солью (приблизительно 1 ч.).

²⁾ Растворъ азотнокислой окиси серебра обрабатывается амміакомъ до тѣхъ поръ, пока появившійся въ началѣ осадокъ снова растворится.

никакой мути. Напротивъ, по прошествіи этого времени профильтрованная (если нужно) жидкость отъ прибавленія магnezійной смѣси должна давать кристаллическій осадокъ мышьяково-кислой амміако-магнезии, которая при изслѣдованіи по способу Цвенгера снова даетъ мышьяковое зеркало. Сюрма при такихъ условіяхъ не осаждается, но если находится, то можетъ быть выдѣлена изъ филътрата, послѣ отдѣленія мышьяковаго осадка и подкисленія соляной кислотой, сѣроводородомъ, въ видѣ оранжевой сѣристой сюрмы.

7) Озонъ легко окисляетъ мышьяковыя пятна въ мышьяковую кислоту, дѣйствующую на синій лакмусъ; сюрма исчезаетъ весьма медленно, и продуктъ ея окисленія не окрашиваетъ лакмуса. Если желаютъ произвести опытъ по способу Шенбейна, то мышьяковое зеркало, лучше всего на фарфоровой пластинкѣ, помѣщаютъ подъ маленькимъ колоколомъ, подъ которымъ находится въ тоже время кусочекъ влажнаго фосфора. Сѣроводородъ окрашиваетъ продуктъ окисленія мышьяка въ желтый цвѣтъ, а продуктъ сюрмы — въ краснѣй.

8) Пары іода, по Лассеню, окрашиваютъ мышьяковое пятно сначала въ блѣдножелтый, а затѣмъ въ буроватый цвѣтъ; на воздухѣ и при слабомъ нагреваніи пятно обезцвѣчивается. Если налить на него сѣроводородной воды, то получается желтый сѣристый мышьякъ, растворимый въ амміакѣ. Сюрма подъ вліяніемъ паровъ іода окрашивается въ кармелитовобурый цвѣтъ, а при доступѣ воздуха — въ оранжевый; отъ сѣроводорода получается оранжевая сѣристая сюрма, нерастворяющаяся въ амміакѣ.

9) Пары брома дѣйствуютъ сходно съ парами іода. Мышьяковое пятно сначала окрашивается въ желтый цвѣтъ, сюрманое же — въ оранжевый; на воздухѣ и то и другое обезцвѣчиваются. Сѣроводородъ дѣйствуетъ здѣсь также, какъ и на іодистыя соединенія. Для того, чтобы получить реакцію съ бромомъ или іодомъ, — фарфоровую пластинку съ находящимся на ней пятномъ помѣщаютъ подъ маленькимъ стекляннымъ колоколомъ (напр., подъ опрокинутымъ бокаломъ и т. п.), подъ которымъ въ тоже время ставится открытый сосудъ съ реактивомъ.

Что касается до реакцій съ іодовато-кислымъ и хлоровато-

кислымъ кали и съ нитропруссиднымъ натріемъ, которыя не особенно важны, то ихъ можно найти въ статьѣ Слатера ¹⁾).

Если матеріала недостаточно, чтобы произвести все указанныя здѣсь пробы, то необходимо, но крайней мѣрѣ, продѣлать, какъ наиболѣе важныя, реакціи, описанныя въ пунктахъ: 3-мъ, 4-мъ и 6-мъ.

§ 360. Если въ какомъ-либо судебно-медицинскомъ случаѣ, помощію указанныхъ способовъ изслѣдованія, обнаружено присутствіе мышьяка, то затѣмъ прежде всего важно опредѣлить, въ какой формѣ мышьякъ попалъ въ объектъ изслѣдованія. Здѣсь прежде всего необходимо узнать, находится ли ядъ въ видѣ растворимаго или нерастворимаго соединенія, и это можетъ быть рѣшено помощію опытовъ съ диффузіей и отмучиваніемъ, приведенныхъ въ главѣ о предварительныхъ пробахъ. Если ядъ находится въ нерастворимой формѣ, то отдѣлить и опредѣлить его часто весьма легко. Если же онъ находится въ видѣ растворимаго соединенія, то въ большинствѣ случаевъ приходится отказаться отъ рѣшенія этого вопроса. Въ нижеслѣдующемъ мы опишемъ нѣкоторыя изъ наиболѣе встрѣчающихся соединеній мышьяка и важнѣйшія ихъ свойства, при чемъ мы будемъ имѣть случай упомянуть еще о нѣкоторыхъ реакціяхъ, необходимыхъ для опредѣленія того или другаго изъ этихъ соединеній или мышьяка вообще.

Металлическій мышьякъ (черепковый кобальтъ или просто кобальтъ (Fliegenderstein, arsenicum s. cobaltum) встрѣчается въ продажѣ часто въ видѣ скорлупообразныхъ кристаллическихъ массъ или въ видѣ грубыхъ металлическихъ блестящихъ (остроугольные ромбоздры) и покупается публикой для приготовленія отравы для мухъ ²⁾).

Мышьякъ очень хрупокъ; при темномъ краснокалильномъ жарѣ онъ, не плавясь предварительно, прямо улетучивается въ видѣ безцвѣтныхъ паровъ съ сильнымъ чесночнымъ запахомъ, причемъ легко можно наблюдать явленія, описанныя въ пунктѣ 2-мъ и свойственныя мышьяковому зеркалу.

Въ сухомъ воздухѣ онъ при обыкновенной температурѣ не измѣняется, при нагреваніи же окисляется въ кристаллическую мышьяковистую кислоту. Во влажномъ воздухѣ онъ покрывается черноватымъ налетомъ (подокись, Sub-охуд); будучи смоченъ водою и выставленъ на воздухъ, превращается частью въ мышьяковистую кислоту (а въ присутствіи озона—въ мышьяковую). Химиче-

¹⁾ Chem. Gazette, 1851, стр. 57.

²⁾ Крупно истолченный мышьякъ всыпаютъ въ бутылку, наполненную до половины тепловатою водою, и взбалтываютъ; жидкость сливаютъ и прибавляютъ къ ней немного сахара и водки.

ческие свойства его, насколько они важны для нас, изложены уже в отделе о мышьяковых патнах, и я ссылаюсь поэтому на реакции, приведенные в § 339 в пунктах 5, 7 и 8. Кроме того, должно обращать внимание еще на следующие свойства.

В соляной кислоте обыкновенной концентрации мышьяк растворяется только при доступе воздуха; в разведенной же серной он не растворяется.

Концентрированная серная и азотная кислоты (около 1,3 удельного веса), окисляют его в мышьяковую кислоту; точно также действуют соляная кислота и хлорноватокислая кали (§ 339, способ I).

В жирных маслах мышьяк, говорят, несколько растворяется.

При нагревании с азотнокислым или хлорноватокислым кали получается мышьяковокислая кали (§ 339, см. способ XI).

Расплавленные гидраты щелочей растворяют его, причем получается мышьяковистокислая соль и соединение мышьяка с соответствующим металлом (мышьяковистый металл (мышьяковистый калий или натрий) с водою разлагается на гидрат щелочи, твердый ¹⁾ и газообразный мышьяковистый водород (с очень противным чесночным запахом), и мышьяк.

Аммиак не растворяет мышьяка.

Мышьяковистая кислота (белый мышьяк, arsenicum album, acidum arsenicosum) находится в продаже отчасти в виде кусков, при раздроблении которых часто обнаруживаются, снаружи внутри, все три видоизменения мышьяковистой кислоты, т. е., кристаллическое, фарфоровидное и стекловидное. Кроме того, она нередко встречается в продаже и в виде порошка, в котором она бывает отчасти в кристаллическом виде (октаэдр и комбинации их с кубом, а также тетраэдр).

Кислота кристаллизуется большею частью в правильной системе в форме октаэдров с сильным алмазным блеском, реже в двучленной системе. При возвышенной температуре она сначала плавится, а потом улетучивается; пары ее не имеют ни цвета, ни запаха (это только тогда, когда реакция производится в отсутствии восстанавливающих веществ). В воде она растворяется медленно и с трудом ²⁾ (жидкость имеет кислую реакцию); в алкоголь растворяется мало. Жиры сильно затрудняют растворение. Эти обстоятельства и высоким удельным весом объясняется то, что при отравлении этой кислотой из исследуемых веществ очень часто еще можно выделить яд в твердом виде. (Отмучивание и предварительные пробы). Если это удастся, то, рассматривая в лупу или под микроскопом, можно несомненно убедиться в присутствии описываемого яда по кристалли-

¹⁾ Так как твердый мышьяковистый водород представляет тело очень индифферентное и при образовании его в Маршевом аппарате часть мышьяка легко ускользает от извлечения, то во всяком случае желательно или вовсе избежать его образования или, по крайней мере, ограничить его возможно меньшими пределами.

²⁾ Относительно растворимости отдельных видоизменений я ссылаюсь на статью Бусси в *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, т. 64, стр. 286 и Бухнера в *N. Repert. f. Pharm.*, 1873, т. 22, стр. 263. Стекловидное видоизменение при обыкновенной температуре растворяется приблизительно в 108 чч. воды, а фарфоровидное и кристаллическое — приблизительно в 355 чч.

ческой формѣ и сильной свѣтопреломляемости. Въ разведенныхъ минеральныхъ кислотахъ (соляная) мышьяковистая кислота растворяется легче, точно также въ виннокаменной кислотѣ, а съ виннымъ камнемъ даетъ легко растворимое двойное соединеніе.

Азотная кислота, царская водка, хлоръ, бромъ и іодъ болѣе или менѣе легко превращаютъ мышьяковистую кислоту въ мышьяковую, растворъ которой даетъ съ магnezіальною смѣсью кристаллическій осадокъ мышьяково-кислой амміако-магnezіи.

Водородъ (о дѣйствіи его въ Маршевомъ аппаратѣ, при изслѣдованіи по способу Блокса и пр., было уже сказано выше), уголь, цинистый калий, щавелевокислая соли и другія восстанавливающія вещества отнимаютъ при нагреваніи отъ мышьяковистой кислоты кислородъ и превращаютъ ее въ мышьякъ или въ мышьяковистый водородъ. Точно также дѣйствуютъ и некоторые металлы (наприм., цинкъ, магній).

Если желаютъ поскорѣ изслѣдовать какую-либо крупицу, которую считаютъ за мышьяковистую кислоту, то опускаютъ ее въ маленькую, вытянутую въ нижней части стеклянную трубочку, всыпаютъ надъ нею нѣсколько осколковъ стекла (стеклянный бисеръ), а затѣмъ (прокаленные предварительно) кусочки угля, нагреваютъ стеклянную трубочку сначала на томъ мѣстѣ, гдѣ лежитъ уголь, удаляя такимъ образомъ съ ея стѣнокъ всю влагу, и тогда вводятъ въ пламя и то мѣсто, гдѣ лежитъ мышьячная проба, старааясь, однако, при этомъ, чтобы кусочки угля также нагревались. Мышьяковистая кислота, выделяясь въ видѣ паровъ, должна пройти чрезъ слой разогрѣтаго угля и здѣсь восстанавливается въ мышьякъ, который и осѣдаетъ на болѣе холодныхъ частяхъ прибора въ видѣ металлическаго зеркала. Опытъ этотъ можно видоизмѣнить слѣдующимъ образомъ: къ изслѣдуемому веществу прибавляютъ сначала приблизительно въ 6 разъ болѣе по вѣсу количество сухой смѣси изъ равныхъ частей углекислаго натра и цинистаго калия; все это вмѣстѣ всыпаютъ въ трубочку и, удаливъ влагу помощью осторожнаго нагреванія, накалываютъ смѣсь до краснакалильнаго жара. Для этого опыта употребляется также всего одна трубочка, вытянутая съ одного конца въ остріе и изображенная на рис. 17 въ естественную величину. Впрочемъ, для этой цѣли можно употребить также и восстановительную трубочку, изображенную на рис. 18.

Рис. 17.



Рис. 18.



Въ растворѣ, приготовленномъ помощью дымящейся соляной кислоты, мышьяковистая и мышьяковая кислоты быстро восстанавливаются посредствомъ полухлористаго олова: получается объемистый бурый осадокъ. Беттендорфъ, который очень одобряетъ эту реакцію, могъ опредѣлить посредствомъ нея еще 1 мкгм., при разведеніи 1:500000, а 2 мкгм. при 1:1000000 ¹⁾. Выѣсто полухлористаго олова можно также прибавлять къ кислотѣ чистое олово. Точно

¹⁾ Zeitschr. f. Chem., т. 5, стр. 492.

такимъ-же образомъ осаждается мышьякъ отъ прибавленія (около 0,5%) фосфорноватистокислой соли.

Растворъ мышьяковистой кислоты, подкисленный соляной кислотой, выделяетъ при обработкѣ сѣроводородомъ лимонножелтый осадокъ трехсѣрнистаго мышьяка, содержащій въ себѣ весь мышьякъ, находившійся въ растворѣ. По Шереру, изъ жидкости, насыщенной сѣроводородомъ ¹⁾, послѣ 24-часоваго стоянія можетъ быть осаждено даже 0,000031 грм. ($\frac{1}{3000}$ грана) мышьяковистой кислоты. Тэйлоръ указываетъ, какъ крайній предѣлъ реакціи, 0,00015 грм. при разведеніи 1:40000 ²⁾. Если испыдуемое вещество выбѣтается въ достаточномъ количествѣ, то часть сѣрнистаго мышьяка можетъ быть представлена, какъ *corpus delicti*. Если желаютъ нечистый осадокъ, описанный въ § 333, превратить въ чистый сѣрнистый мышьякъ, то окисляютъ его помощію чистой дымящейся азотной кислоты, выпариваютъ жидкость до-суха, разрушаютъ содержащіяся въ остаткѣ органическія вещества нагреваніемъ съ сѣрною кислотой, извлекаютъ мышьяковистую кислоту изъ остатка помощію воды, подкисленной соляною кислотой, и обрабатываютъ фильтратъ сѣроводородомъ (см. Fresenius, I. с.). Полученный осадокъ растворимъ въ растворахъ сѣрнистыхъ щелочей и сѣрнистаго амміака, а свѣже осажденный также и въ нагрѣтомъ растворѣ кислаго сѣрнистокислаго кали (трехсѣрнистая сурьма и двухсѣрнистое олово не растворяются); далѣе, въ ѣдкомъ амміакѣ и растворахъ щелочей, равно какъ въ водныхъ растворахъ углекислыхъ щелочей и углекислаго амміака. Изъ растворовъ въ сѣрнистыхъ щелочахъ, сѣрнистымъ аммоніѣ, ѣдкомъ и углекисломъ амміакѣ и т. д., желтый сѣрнистый мышьякъ, растворенный въ калийномъ щелокѣ, даетъ при кипяченіи съ окисью мѣди растворъ мышьяковисто-кислаго кали, которое, будучи отфильтровано отъ сѣрнистой мѣди и избытка мѣдной окиси, можетъ служить для дальнѣйшихъ опытовъ. Растворъ сѣрнистаго мышьяка въ амміакѣ, обработанный азотнокислой окисью серебра, даетъ осадокъ сѣрнистаго серебра. Мышьякъ же весь переходитъ въ мышьяковистокислую окись серебра, которая, послѣ отфильтрованія и точной нѣйтрализаціи свободнаго амміака азотной кислотой, выделяется въ видѣ желтаго осадка. Въ соляной кислотѣ обыкновенной концентраціи сѣрнистый мышьякъ не растворяется (сѣрнистыя же соединенія сурьмы и олова при нагреваніи растворяются).

Нѣйтральный растворъ какой-либо мышьяковистокислой соли даетъ съ (нѣйтральнымъ же) растворомъ азотнокислой окиси серебра уже нѣсколько разъ упомянутый нами желтый осадокъ, растворимый, какъ въ ѣдкомъ амміакѣ, такъ и въ азотной кислотѣ. Изъ амміачнаго раствора этого осадка выделяется при кипяченіи или долгимъ стояніи металлическое серебро. Шереръ (I. с.) получалъ эту реакцію даже въ растворахъ, содержавшихъ на 20 куб. сант. лишь 0,0001 грм. мышьяковистой кислоты. Тэйлоръ утверждаетъ, что такимъ образомъ можно открыть даже 0,0000078 грм., растворенные въ одной каплѣ воды.

Нѣйтральный растворъ мышьяковистокислой соли даетъ съ сѣрпикислой окисью мѣди желто-зеленый осадокъ мышьяковистокислой окиси мѣди (по Тэйлору, реакція получается еще въ растворѣ 0,03—0,18 грм. при разведе-

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 3, стр. 200.

²⁾ On poisons, стр. 352.

ни 1:8640), растворимый в кислотах, аммиак и жидком кали. Соли закиси никеля дают также зеленый, а соли закиси кобальта—персиково-красный осадок. Раствор мышьяковистой кислоты в избытке жидкого кали восстанавливается при кипячении гидрат окиси меди в закись. Об отношении мышьяковистой кислоты к металлической меди см. при описании способа Рейниша.

Сърнокислая магнезия дает белый осадок; известковая вода дает в растворах, содержащих не менее $\frac{1}{4000}$ мышьяковистой кислоты, тоже белый осадок, растворимый в кислотах, а также в избытке мышьяковистой кислоты.

Подкисленный серной кислотой раствор марганцовокислого кали обезцвечивается мышьяковистой кислотой; раствор хромовой кислоты восстанавливается в зеленый раствор хромовой окиси. Крахмальный клейстер, окрашенный йодом в синий цвет, от действия мышьяковистокислого натрия обезцвечивается.

Если сухую мышьяковистую кислоту или какую-нибудь из ее солей смешать с уксуснокислым кали или натром и нагреть смесь в стеклянной трубке, то получается в высшей степени характерный запах какадила.

Из солей мышьяковистой кислоты соли щелочей и аммиака растворимы в воде, соли щелочных земель и тяжелых металлов большей частью трудно растворимы, но в разведенных кислотах, а также в аммиаке они растворяются. Выше мы сделали уже достаточно указаний, руководствуясь которыми можно и в этих солях открыть мышьяк.

Здесь я укажу еще только на то, что все соли мышьяковистой кислоты, будучи нагреты на угле перед паяльной трубкой, издают чесночный запах.

Если нужно исследовать зеленые соли, чтобы узнать, не окрашены ли они Швейнфуртской зеленью, то можно соскоблить немного краски, растворить в разведенной серной кислоте и растворить прямо исследовать в Маршевом аппарате. Или можно смочить одно из зеленых веществ соляной кислотой, затем несколько раз погрузить в эту жидкость полированную медную пластинку и заметить, не образуется ли на пластинке стальнотравого налета мышьяковистой меди.

Напоследок советует также смачивать одно из зеленых веществ азотной кислотой и концентрированным раствором азотнокислой окиси серебра, затем через 3—5 минут взять каплю этой жидкости на пропускную бумагу и подвергнуть ее действию паров аммиака. Если зеленый цвет зависел от Швейнфуртской зелени, то пятно должно окраситься сначала в желтый, а затем в синий цвет; последний должен на воздухе, при обыкновенных условиях, постепенно перейти опять в желтый. Необходимо заметить, как желтое, так и синее окрашивание, так как только в том случае, когда явственно замечены были оба цвета, можно с уверенностью заключить о присутствии предполагаемого яда.

Гагер¹⁾ предложил для исследования обоев, тканей и т. д. водозмещение описанной уже реакции Беттендорфа. Исследуемый предмет вымачивается или настаивается в продолжении 15—20 минут в чистой официальной соляной кислоте. Из полученной таким образом жидкости берут около 20 капель и, слив их в широкий реактивный цилиндр, прибавляют

¹⁾ Pharm. Centr., 1870, № 27.

темного хлористого натрія и полухлористого олова, такъ что получается жидкая каша, которая смѣшивается съ двойнымъ по объему количествомъ сѣрной кислоты, а затѣмъ еще съ чистой соляной кислотой. Мышьякъ при этомъ осѣдаетъ въ видѣ темносѣробураго осадка. По другому способу, предложенному тѣмъ-же авторомъ, изслѣдуемый предметъ пропитывается сначала азотнокислымъ натромъ и затѣмъ сжигается. Зола вывариваютъ въ разведенномъ калиномъ щелокѣ и жидкость фильтруютъ. Фильтратъ, подкисленный азотной кислотой, сливаютъ въ колбу и прибавляютъ къ нему раствора хамелеона до тѣхъ поръ, пока жидкость получитъ красноватое окрашиваніе. Прибавивъ затѣмъ нѣсколько сѣрной кислоты и цинка, колбу закупориваютъ пробкой, въ которой находится полоска фильтровальной бумаги, пропитанная свинцовымъ сахаромъ азотнокислымъ серебромъ. Черное окрашиваніе серебрянной бумажки, указываетъ на присутствіе мышьяка, а неокрашиваніе свинцовой бумажки на отсутствіе сѣроводорода ¹⁾.

Если желаютъ еще и физіологическимъ опытомъ доказать присутствіе мышьяковистой кислоты, то при этомъ можно руководствоваться опытами Шлякена ²⁾.

Если при изслѣдованіи удалось получить отдѣльно мышьяковистую кислоту или мышьяковистый металлъ и пр., то порціи ихъ должно представить, какъ *corpus delicti*.

Мышьяковая кислота (*acidum arsenicum*) и ея соли ³⁾ раздѣляютъ съ мышьяковистой кислотой способность легко восстанавливаться въ металлъ. Если желаютъ воспользоваться этимъ свойствомъ, то можно сдѣлать пробу въ аппаратѣ Марша или употребить способъ Берцеліуса-Дюфлора-Гирша, Фрезеніуса-Бабо или Ценгера; въ большинствѣ случаевъ можно также прибѣгнуть къ описанному, при опредѣленіи мышьяковистой кислоты, восстановительному способу съ содою и цинковымъ калиемъ. (Нѣкоторыя соли мышьяковой кислоты, напр., соль окиси желѣза, отличаются тѣмъ, что изъ нихъ мышьякъ или вовсе не улетучивается, или только отчасти. Какодловная реакція примѣнима и здѣсь). Способъ Блоксема не всегда даетъ совершенно точные результаты ⁴⁾. Мышьяковая кислота сама по себѣ принадлежитъ къ числу сильныхъ кислотъ; при быстромъ нагреваніи она не измѣняется даже при камильномъ жарѣ; при медленномъ же нагреваніи восстанавливается въ мышьяковистую кислоту (Е. Коппъ); на воздухѣ она расплывается, въ водѣ растворяется медленно, но въ обильномъ количествѣ. Растворъ ея имѣетъ кислый вкусъ и кислую же реакцію; въ растворѣ она восстанавливается сѣрнистой кислотой въ мышьяковистую кислоту. Въ спиртѣ мышьяковая кислота растворяется мало, точно также и въ жврахъ.

Отъ сѣроводорода, даже и въ подкисленномъ растворѣ, муть образуется медленно, но при нагреваніи (до 60—70°) быстрее; однако, если жидкость насыщена сѣроводородомъ, то мышьякъ мало по малу осаждается вполне.

¹⁾ Pharm. Centralb., 1872, стр. 145.

²⁾ См. Arch. f. Anatomie u. Physiol., 1866, стр. 481.

³⁾ О санитарно-полицейскихъ мѣрахъ прусскаго правительства, пылющихъ въ виду устраненіе вреда, приносимаго публикѣ и рабочимъ тѣмъ фабрикамп, на которыхъ при приготовленіи андиановыхъ красокъ употребляется мышьяковая кислота, см. Berlin. klin. Wochenschr., 1865, n° 35, стр. 363.

⁴⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1, стр. 483 и л. с.

Получающийся при этом осадок имѣетъ свѣтложелтый цвѣтъ и содержитъ свободную сѣру и трехсѣрнистый мышьякъ ¹⁾.

О наибольше существенныхъ обстоятельствахъ, на которыя слѣдовало бы здѣсь обратить вниманіе, подробно говорено уже выше; точно также мы уже говорили о мѣрахъ предосторожности, которыя необходимо принимать, когда, прежде, чѣмъ дѣйствовать сѣроводородомъ, желаютъ возстановить мышьяковую кислоту посредствомъ сѣрнистой. Условія растворимости сѣрнистаго осадка, выделяющагося изъ растворовъ мышьяковой кислоты, вообще тѣже, что и для трехсѣрнистаго мышьяка. Описанная выше реакція съ серебромъ если опытъ устривается совершенно такъ, какъ для мышьяковистой кислоты, происходитъ нѣсколько иначе, чѣмъ при послѣдней, потому что здѣсь вмѣсто мышьяковистокислой окиси серебра образуется (по крайней мѣрѣ отчасти) *красно-бурая* мышьяковокислая окись серебра.

Растворъ нѣйтральной соли мышьяковой кислоты, будучи прямо обработанъ азотнокислою окисью серебра, также даетъ красно-бурый осадокъ. Послѣдній растворяется въ амміакѣ совершенно сходно съ мышьяковистокислой окисью серебра, а въ азотной кислотѣ—нѣсколько труднѣе.

Далѣе, изъ растворовъ мышьяковой кислоты выделяется отъ сѣрнокислой окиси мѣди синяя мышьяковокислая окись мѣди, отъ полторохлористаго желѣза—бѣлая или желто-бѣлая мышьяковокислая окись желѣза, а отъ магnezіальной смѣси—кристаллическій осадокъ мышьяковокислой амміакомagnezіа, о которой также была уже рѣчь выше и о свойствахъ которой мы еще будемъ говорить. Отъ известковой воды, хлористаго кальція, а также азотнокислаго барита и хлористаго барія получаютъ бѣлые осадки, растворимые въ кислотахъ.

Изъ солей мышьяковой кислоты соли щелочей и амміака растворимы. Они изоморфны съ соответствующими солями фосфорной кислоты, но отличаются отъ нихъ тѣмъ, что на углѣ передъ пламенною трубкой издаютъ чесночный запахъ. Хотя шмальта (синяя краска) и содержитъ мышьяковую кислоту, однако, она не ядовита, такъ какъ соединеніе, въ видѣ котораго кислота въ ней находится, совершенно нерастворима ни въ водѣ, ни въ кислотахъ.

Двусѣрнистый мышьякъ (реальгаръ, красный мышьякъ) имѣетъ красный или красно-бурый цвѣтъ и даетъ красный порошокъ, который прежде употреблялся въ живописи. Удѣлн. вѣсъ его = 3,54; онъ аморфенъ или кристаллическъ (косые ромбическія призмы). Въ водѣ нерастворимъ, въ растворахъ щелочей растворяется. Послѣдняго рода растворъ отъ прибавленія пикропруссиднаго натрія окрашивается въ фіолетово-синій цвѣтъ. Крѣпкая азотная кислота, а также соляная кислота и хлорноватокислая кали окисляютъ его въ мышьяковую кислоту. Сплавленный съ селитрою, превращается въ мышьяковокислую кали. При нагреваніи со смѣсью ціанистаго кали и соды онъ возстановляется подобно мышьяковистой кислотѣ, при чемъ получается мышьяковое зеркало; однако, при этомъ всегда нѣкоторая часть мышьяка ускользаетъ отъ наблюденія.

Трехсѣрнистый мышьякъ (желтый сѣрнистый мышьякъ, аурипигментъ,

¹⁾ Объ этомъ см. статью *Розе* въ *Poggendorff's Annal. d. Phys.*, т. 107, стр. 186, а также *Фукса* въ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, Jahrg. 1, стр. 189. Впрочемъ, это наблюденіе сдѣлано еще раньше *Вакенродеромъ*, а также *Людвигомъ* (*Arch. f. Pharm.*, т. 97, стр. 32).

Rauschgelb) представляет то самое соединение, которое осаждается сероводородомъ изъ кислыхъ растворовъ солей мышьяковистой кислоты. Цвѣтъ его представляетъ различные оттѣнки отъ золотистожелтого до лимонножелтого. Онъ кристаллическъ (косая ромбическая призма), плавится при нагреваніи въ рубиновокрасную жидкость и летучъ. Къ растворяющимъ, окисляющимъ и восстанавливающимъ веществамъ относится совершенно также, какъ и предыдущее соединеніе. Что касается до остальныхъ свойствъ и способовъ опредѣленія этого вещества, то все необходимое было сказано уже выше. Для опредѣленія присутствія мышьяка можно и здѣсь посоветовать пробу съ цинистымъ калиемъ и содою. Какъ реагентъ, искусственно приготовляемый на мышьяковыхъ водахъ, такъ и фабрикуемый въ нихъ ауригментъ всегда содержитъ мышьяковистую кислоту. Если въ трункѣ находить сѣрнистый мышьякъ, то необходимо изслѣдовать, не образовался ли онъ при гниеніи изъ другихъ соединеній мышьяка. Часто случается, что образовавшееся такимъ образомъ сѣрнистое соединеніе плотно прилегаетъ къ стѣнкамъ желудка и кишокъ, между тѣмъ какъ сѣрнистый мышьякъ, принятый въ готовомъ видѣ, равномерно распределяется въ содержимомъ этихъ органовъ.

§ 361. *Количественное опредѣленіе мышьяка* производится при изложенныхъ обстоятельствахъ или по способу Леголя, или путемъ осажденія въ видѣ сѣрнистаго мышьяка. Первый способъ, при которомъ мышьякъ получается въ видѣ мышьяковокислой амміако-магnezіи, примѣнимъ во всѣхъ тѣхъ случаяхъ, когда мышьякъ предварительно уже переведенъ въ мышьяковую кислоту, напр., посредствомъ обработки хлорновато-кислымъ кали и соляной кислотой. Къ изслѣдуемой жидкости приливаютъ амміака до тѣхъ поръ, пока она получитъ щелочную реакцію; и, убѣдившись въ томъ, что амміакъ самъ по себѣ не даетъ никакого осадка, прибавляютъ магнезіальной смѣси. Такъ какъ въ осадокъ могутъ также перейти фосфорная кислота, окись желѣза, глинозѣмъ и др. вещества, обыкновенно встрѣчающіяся при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ частей тѣла, то при такого рода изслѣдованіяхъ необходимо прежде всего отдѣлить мышьякъ отъ названныхъ веществъ. Цѣль эта достигается посредствомъ осажденія сероводородомъ изъ кислаго раствора; условія, которыя при этомъ должны быть соблюдаемы, изложены уже выше. Полученный такимъ образомъ осадокъ отфильтровывается и промывается съ соблюденіемъ вышеуказанныхъ предосторожностей, растворяется въ калийномъ щелоки и затѣмъ снова окисляется въ мышьяковую кислоту посредствомъ хлорновато-кислаго кали и соляной кислоты или посредствомъ самой концентрированной азотной кислоты, или, наконецъ, посредствомъ хлора. Осажденіе мышьяковой кислоты въ видѣ

мышьяковокислой амміако-магnezіи можетъ происходить въ присутствіи азотно-кислыхъ и хлорновато-кислыхъ солей; по-этому предварительное выпариваніе съ сѣрной кислотой здѣсь излишне. Необходимо, однако, убѣдиться въ совершенномъ отсутствіи мышьяковистой кислоты, такъ какъ она также осаждается нейтральными магnezіальными растворами. Осадокъ мышьяковокислой амміако-магnezіи послѣ 12-часоваго стоянія отфильтровывается на высушенной предварительно при 110° и затѣмъ взвѣшенной фильтрѣ и промывается смѣсью изъ 3 частей воды и 1 части оффицинальнаго раствора амміака до тѣхъ поръ, пока фильтратъ, нейтрализованный азотной кислотой, не будетъ больше давать осадка отъ прибавленія азотно-кислой окиси серебра. Такъ какъ мышьяковокислая амміако-магnezіа нѣсколько растворима, то слѣдуетъ избѣгать слишкомъ долгаго промыванія и брать первоначально возможно меньшее количество жидкости. (См. также § 358, IV). Осадокъ высушивается на фильтрѣ при температурѣ 100° и затѣмъ взвѣшивается. Онъ содержитъ 60,53% мышьяковой кислоты, что=39,477 частей мышьяка ¹⁾. Еще лучше удалить съ фильтры, по возможности, весь осадокъ и подвергнуть его въ фарфоровомъ тиглѣ слабому прокаливанію при красно-калильномъ жарѣ; остатокъ будетъ содержать 48,387% мышьяка. Для того, чтобы вознагра-дить потерю, неизбѣжную по причинѣ растворимости осадка въ той жидкости, изъ которой онъ получился, Фрезеніусъ ²⁾ совѣтуетъ присчитывать въ опредѣленному взвѣшиваніемъ количеству мышьяковокислой амміако-магnezіи еще по 1 миллиграмму на каждые 16 куб. сант. фильтрата (но не промывныхъ водъ, такъ какъ на нихъ нельзя смотрѣть, какъ на насыщенный растворъ).

Второй изъ названныхъ выше способовъ опредѣленія требуетъ отсутствія такихъ металловъ, которые, подобно мышьяку, осаждаются сѣроводородомъ изъ кислыхъ растворовъ, а равно

¹⁾ Объ этомъ предметѣ см. далѣе статью *Г. Розе*, въ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, Jahrg. I, стр. 418 и *Виттштейна*, тамже, Jahrg. II, стр. 19, и, въ особенности, прекрасную работу *Пуллера* въ *Zeitschr. f. anal. Chem.*, т. 10, стр. 41.

²⁾ *Anleitung zur quantitat. Analyse*, 5-е изданіе, Брауншвейгъ, 1863, стр. 307. Кромѣ того, объ этомъ же предметѣ см. въ *Zeitschr. f. analyt. Chemie*, Jahrg. 3, стр. 206 и Jahrg. 7, стр. 193, а также у *Пуллера*, l. c.

отсутствія такихъ легко восстанавливающихся веществъ, которыя (какъ, напр., азотная, хлорноватая и хромовая кислоты, окись желѣза и т. д.) разлагаютъ сѣководородъ съ выдѣленіемъ сѣры. Вещества послѣдняго рода, на сколько они летучи, можно удалить нагрѣваніемъ съ сѣрной кислотой или отчасти возстановить помощію сѣрнистой кислоты и сдѣлать ихъ такимъ образомъ безвредными; вещества же перваго рода можно отдѣлить, осаждая сначала все сѣководородомъ и извлекая затѣмъ сѣрнистый мышьякъ амміакомъ; или еще лучше употреблять способъ очищенія, описанный въ § 360. Прямо примѣнять этотъ способъ можно только тогда, когда мышьякъ имѣется въ растворѣ въ видѣ мышьяковистой кислоты или какой-либо ея соли.

Черезъ растворъ, подкисленный соляной кислотой, пропускается струя промытаго сѣководорода до насыщенія, затѣмъ пропускаютъ черезъ жидкость промытую углекислоту до тѣхъ поръ, пока не будетъ удаленъ избытокъ сѣководорода. Осадокъ тотчасъ-же собирается на предварительно высушенную и взвѣшенную фильтру, промывается сначала водою, содержащею немного сѣководорода, затѣмъ чистой водою и высушивается при 100°. Механически примѣшанная сѣра можетъ быть извлечена изъ осадка сѣрнистымъ углеродомъ, послѣ того какъ вода предварительно удаляется промываніемъ въ абсолютномъ алко-голѣ. 100 частей высушеннаго осадка содержатъ 60,98 чч. мышьяка.

Сюрьма.

§ 362. Правда, сюрьма и ея соединенія употребляются только въ рѣдкихъ случаяхъ съ цѣлію отравленія, но всё-таки, ради частаго употребленія ея, какъ лѣкарства, она заслуживаетъ вниманія. Отъ неосторожнаго употребленія такого рода лѣкарствъ происходили не разъ случайныя отравленія. Наконецъ, часть сюрьмяныхъ препаратовъ, по причинѣ ихъ употребленія, какъ рвотныхъ, при предполагаемомъ отравленіи, представляетъ особенный интересъ. Такъ какъ изъ предъидущаго отчасти видно, что реакціи сюрьмы во многомъ сходны съ реакціями мышьяка, то сюрьма, на этомъ основаніи, имѣетъ важное значеніе для судебнаго химика. Въ этомъ отдѣлѣ намъ предстоитъ заняться, кромѣ признаковъ опредѣленія сюрьмы, еще и обсужденіемъ

способовъ отдѣленія ея отъ мышьяка и точно охарактеризовать каждый изъ нихъ. Вообще я смотрю на этотъ отдѣлъ, какъ на находящійся въ связи съ предыдущимъ, и составилъ ихъ оба такъ, что одинъ дополняетъ другой.

§ 363. Между препаратами сурьмы, которые особенно важны для нашей задачи, слѣдуетъ упомянуть преимущественно о рвотномъ камнѣ (*tartarus stibiatus*, *t. emeticus*, *stibio-kali tartaricum*) и приготовляемыхъ изъ него фармацевтическихъ препаратахъ (*vinum stibiatum*, *unguentum et emplastrum stibiatum*). Кромѣ того, заслуживаютъ вниманія пятистѣнная сурьма (*sulfur auratum antimonii*), *calcaria sulfurata stibiata*, красная и черная ¹⁾ трехстѣнная сурьма (первая въ особенности въ ея смѣсахъ съ окисью сурьмы—*kermes minerale*, *crocus metallorum*, *vitrum* и *hepar antimonii*), сурьмяное мыло (*sapo stibiatus*), потому окись сурьмы и содержащая ее смѣси (прежде особенно употреблявшіяся подъ именемъ *antimonium diaphoreticum ablutum et non ablutum*, *cinis antimonii* и пр.), наконецъ, хлористая сурьма, растворъ которой въ соляной кислотѣ (*liquor stibii chlorali*) употребляется и понынѣ народамъ, особенно въ ветеринарной практикѣ, а также и въ teknikѣ (для вытравливанія желѣза); какъ нормальная составная часть организма, сурьма до сихъ поръ не открыта.

§ 364. Топнотворное и рвотное дѣйствіе сурьмяныхъ препаратовъ, насколько они вообще всасываются организмомъ, стоитъ на первомъ планѣ. Менѣе важное значеніе для предстоящихъ намъ задачъ имѣютъ ихъ слабительное и потогонное свойство и усиленное слизоотдѣленіе, обусловленное поражениемъ слизистыхъ оболочекъ желудка, кишекъ и дыхательныхъ путей. О мнѣніяхъ Нобилинга ²⁾, высказанныхъ имъ въ 1868 г. по поводу образа дѣйствія рвотнаго камня и роля, которую онъ приписываетъ при этомъ кали, я упоминаю здѣсь только ради полноты. Въ хлористой сурьмѣ обращаетъ на себя вниманіе ея ѣдкое дѣйствіе,

¹⁾ Въ торговлѣ часто встрѣчается вещество, подобное этому тѣлу, выдѣляемое изъ стѣнно-сурьмяныхъ рудъ, которое содержитъ большее или меньшее количество стѣннаго мышьяка. Вообще во многихъ сурьмяныхъ препаратахъ встрѣчается мышьякъ.

²⁾ *Zeitschr. f. Biologie*, т. 4, стр. 40. См. также *Buchheim* и *Eisenmenger* (l. c.), *Радзевскій*, *Archiv f. Anat. u. Physiol.*, 1871, стр. 472.

которое до известной степени совпадает съ дѣйствіемъ крѣпкихъ минеральныхъ кислотъ. Между измѣненіями, наблюдаемыми въ организмѣ при употребленіи особенно большихъ количествъ сюрмянныхъ препаратовъ, заслуживаютъ быть упомянутыми пустулы, появляющіяся послѣ наружнаго, а иногда и внутренняго употребленія.

При отравленіи сюрмянными препаратами часто наблюдаются воспаленія и изъѣвы желудка (пищевода, разлитая краснота *portionis cardiacae*) и кишокъ (*ilei*). Гиперемія и гепатизація легкихъ и печени, о которыхъ говоритъ Мажанди, не могли быть подтверждены Аккерманномъ ¹⁾. Опыты Зайковского ²⁾, приведенные при мышьякѣ, произведены были имъ и надъ сюрмой (*acidum stibicum* и *liquor stibii*). Скармливая ежедневно отъ $\frac{1}{2}$ —1 грм. перваго препарата, по прошествіи 14—19 дней, онъ наблюдалъ въ печени (рѣже въ почкахъ и сердцѣ) подобныя-же отложенія жира, какъ и въ опытахъ съ мышьякомъ. При употребленіи 0,05—0,1 грм. хлористой сюрмы, тождественность жировой метаморфозы спустя 4—5 дней была значительно больше. Относительно частностей этой работы я отсылаю къ оригиналу ³⁾.

§ 365. *Форма, въ которой всасываются сюрмяные препараты*, неизвѣстна; для нѣкоторыхъ же еще сомнительно, всасываются ли они вообще. Въ общемъ кажется, что сюрма имѣетъ также мало стремленія къ соединенію съ бѣлками, какъ и мышьякъ; но крайней мѣрѣ, до сихъ поръ, не представлено такихъ соединеній. Растворимыя соединенія сюрмы, какъ и мышьяка, появляются, вскорѣ послѣ принятія ихъ внутрь, въ мочѣ, такъ что этотъ экскретъ заслуживаетъ особеннаго вниманія и при отравленіяхъ сюрмой. Полное выдѣленіе сюрмы длится и здѣсь довольно долгое время ⁴⁾. Въ печени (и легкихъ), а также и въ крови можно, по Жальяру, открыть, послѣ внутренняго употребленія сюрмянныхъ препаратовъ, часть сюрмы. Весьма

¹⁾ См. Virchow's Archiv f. pathol. Anatom., т. 25, стр. 531.

²⁾ I. c.

³⁾ I. c. и Centralblatt. f. med. Wissenschaften, 1865, n° 23.

⁴⁾ См. сообщенія *Milon'a* и *Lacaze'a* въ Comptes rendus, 21, стр. 631. *Belini*, сообщеніе котораго въ Lo Sperimentale я знаю изъ реферата въ Jahresber. f. Pharm., 1868, т. 2, стр. 453.

большую важность для судебного изслѣдованія на сюрью представляетъ кишечникъ и, при бывшей рвотѣ, извергнутыя массы.

§ 366. Для химика представляетъ большую трудность дать доказательства для отвѣта, при какихъ обстоятельствахъ попала сюрьюма, открытая имъ при судебномъ изслѣдованіи, въ объектъ, случайно ли, или какъ лѣкарство, или же съ цѣлію отравленія. Точно также, должно ли разсматривать количество, попавшее въ организмъ за смертельное или несмертельное ¹⁾. Если при этомъ, правда, и не представляется большого затрудненія опредѣлить, сколько сюрьюмы еще находится, то часто нельзя установить, вслѣдствіе вѣшнихъ причинъ, сколько его первоначально было, въ особенности тамъ, гдѣ не вся рвота и не всѣ выдѣленія могли быть осторожно собраны и потомъ анализированы.

§ 367. Сюрьюма также можетъ быть опредѣляема въ трупѣ въ продолженіи многихъ лѣтъ. Случайнаго попаданія ея въ остатки трупа должно менѣе опасаться, чѣмъ мышьяка.

§ 368. Относительно выдѣленія сюрьюмы изъ органическихъ смѣсей можно мало прибавить новаго къ уже сообщенному. Здѣсь можно также рекомендовать разрушеніе съ хлорноватокислымъ кали. Мѣры предосторожности, приведенныя въ § 333, I, имѣютъ значеніе и здѣсь. Такъ какъ растворъ хлористой сюрьюмы, при разведеніи водою, легко осаждаетъ основную хлористую сюрьюму въ видѣ бѣлаго осадка, то слѣдуетъ, по возможности, предупредить могущую произойти отъ того потерю. Основная хлористая сюрьюма растворима въ растворѣ виннокаменной кислоты.

§ 369. Слѣдуетъ упомянуть, что сюрьюма гораздо легче осаждается сѣрнистымъ водородомъ изъ растворовъ ея соединеній, чѣмъ мышьякъ изъ своихъ (по крайней мѣрѣ, когда присутствуетъ мышьяковая кислота); однако, зная вышеуказанныя от-

¹⁾ Такъ, напр., я долженъ сказать, что бывший въ Англіи процессъ Причарда, гдѣ предполагаемое отравленіе рвотнымъ камнемъ было предметомъ обсужденія суда, имѣетъ для меня нѣсколько неясныхъ сторонъ и, какъ я могъ вывести изъ обстоятельствъ дѣла (правда, только по извлеченію въ *Wien. Med. Wochenschr.*, 1863, стр. 1072 и 1103), открытіе яда представляло нѣкоторые слабыя мѣста.

ношенія хлористой сюрмы къ водѣ, не слѣдуетъ пропускать сѣрнистый водородъ въ слишкомъ кислый растворъ, такъ какъ осажденіе происходитъ тогда не вполне. Осажденная сѣрнистая сюрма *оранжеваго* цвѣта. Въ ѣдкомъ амміакѣ и растворѣ дву-сѣрнистокислаго натра она почти нерастворима. Въ сѣрнистыхъ щелочахъ и сѣрнистомъ аммоніѣ она растворима, какъ и сѣрнистый мышьякъ. При *нагрѣваніи* съ соляной кислотой обыкновенной конценграціи она *легко растворима*. Нагрѣвая сѣрнистую сюрму или какое-нибудь другое соединеніе сюрмы съ азотною кислотой, получаютъ раствореніе только одной части, большая же часть сюрмы остается нерастворенной въ видѣ окиси ея (сюрмянокислая окись сюрмы). При *вспышкѣ* съ достаточнымъ количествомъ азотнокислой щелочи или со смѣсью азотнокислой и углекислой соли, сюрма и ея соединенія превращаются въ сюрмянокислую соль. Если для этого были употреблены калийныя соли, то образуется растворимое сюрмянокислое кали; если же была взята натронная соль, то получается *трудно растворимый* сюрмянокислый натръ. Мышьякъ даетъ при этомъ легко растворимую натронную соль. Если хотать, при судебно-медицинскомъ изслѣдованіи, при которомъ предполагаютъ сюрму рядомъ съ мышьякомъ, доказать въ отдѣльности каждое изъ этихъ веществъ или избѣгнуть съ самаго начала ихъ смѣшенія, то слѣдуетъ первоначально полученный осадокъ отъ сѣрнистаго водорода обработать ѣдкимъ амміакомъ, отдѣлить фильтрованіемъ растворимое въ немъ (сѣрнистый мышьякъ) отъ нерастворимаго (сѣрнистая сюрма). Растворъ сѣрнистаго мышьяка выпаривается до-суха и, какъ показано выше, производится съ азотнокислымъ натромъ *вспышка*; остатокъ растворяется въ *теплой* водѣ (такъ какъ она менѣе растворяетъ, чѣмъ холодная). Та часть остатка, которая при этомъ осталась нерастворенною, можетъ быть позднѣе присоединена къ порціи, въ которой подозрѣвается сюрма. Сѣрнистая сюрма, нерастворимая въ амміакѣ, точно также окисляется азотнокислымъ натромъ и продуктъ окисленія обрабатывается теплой водой. Все, что въ ней растворится, можетъ быть присоединено къ порціи, изслѣдуемой впоследствии на мышьякъ. Трудно растворимый въ водѣ сюрмянокислый натръ растворяется впоследствии въ сѣрной кислотѣ и испытывается въ аппаратѣ Марша, какъ

содержація мышьякъ вещества; или же, смѣшавъ съ ціанистымъ калиемъ, возстановляютъ его накаливаніемъ въ фарфоровомъ тиглѣ, при чемъ, однако-же, очень малыя количества сюрьмы пропадаютъ вслѣдствіе улетучиванія. Возстановленнымъ металлъ можетъ быть отдѣленъ водою отъ постороннихъ примѣсей и изслѣдованъ дальше.

§ 370 Сюрьма въ Маршевомъ аппаратѣ даетъ, по Томпсону ¹⁾, Пфаффу ²⁾ и др. ³⁾, подобныя-же явленія, какъ и мышьякъ. Сюрьма, при тѣхъ-же условіяхъ, какъ и мышьякъ, даетъ точно также газообразный сюрьмянистый водородъ, который, при подобныхъ-же обстоятельствахъ, разлагается, какъ и газообразный мышьяковистый водородъ, и даетъ налетъ сюрьмы. Зажженный, онъ сгораетъ зеленовато-бѣлымъ пламенемъ въ окись сюрьмы и воду. Существенное различіе между мышьяковистымъ и сюрьмянистымъ водородомъ состоитъ въ томъ, что *первый обладаетъ рѣзкимъ чесночнымъ запахомъ, второй же безъ запаха*. Отношеніе этихъ двухъ соединений къ растворамъ серебра также различно. Мышьяковистый водородъ возстановляетъ серебро, и его мышьякъ превращается въ мышьяковистую кислоту, остающуюся въ растворѣ, тогда какъ сюрьмянистый водородъ даетъ бурый осадокъ, какъ говорить, *сюрьмянистаго серебра* и въ жидкости сюрьмы не остается ⁴⁾. Виннокаменная кислота извлекаетъ изъ этого осадка сюрьму. Уже это обстоятельство заставляетъ меня сомнѣваться въ томъ, чтобы тамъ находилась сюрьмянистая серебра. Я считаю этотъ осадокъ за смѣсь серебра и окиси сюрьмы.

О разницѣ между мышьяковымъ и сюрьмянымъ зеркаломъ было сообщено все необходимое при мышьякѣ, такъ что теперь я отсылаю въ сказанному тамъ (§ 358).

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie, т. 11, стр. 369.

²⁾ Poggendorff's Annal. f. Phys., т. 40, стр. 339.

³⁾ См. *Симона* въ Poggendorff's Annalen für Phys., т. 42, стр. 369, *Vogel*, въ Journal für practische Chemie, т. 13, стр. 57. *Buchner* въ его Repertorium f. Pharm., т. 63, стр. 250. *Meissner* и *Hankel*, въ Journal f. pract. Chemie, т. 23, стр. 243.

⁴⁾ См. объ этомъ *Гоффманна* въ Annal. der Chemie und Pharmacie, т. 113, стр. 287, гдѣ доказывается, что этотъ способъ годенъ для количественнаго опредѣленія обоихъ.

Совершенно нецѣлесообразно пропускать газовую смѣсь Маршева аппарата, въ которомъ опредѣляется сюрма, черезъ ѣдкое кали. Твердое ѣдкое кали разлагаетъ, по моимъ наблюденіямъ, сюрмянистый водородъ вполне, тогда какъ мышьяковистый водородъ остается неразложеннымъ. Этимъ обстоятельствомъ, какъ я убѣдился, можно воспользоваться для опредѣленія мышьяковистаго водорода при сюрмянистомъ водородѣ. Если сюрмянистый водородъ заставить проходить черезъ достаточно длинную трубку съ кусочками ѣдкаго кали, величиною съ горошину, то онъ весь разлагается. Куски ѣдкаго кали принимаютъ темную, съ металлическимъ блескомъ, поверхность; одновременно содержащійся мышьяковистый водородъ проходитъ неоглощеннымъ и даетъ въ послѣдствіи въ накаливасмой стеклянной трубкѣ свойственный ему налетъ.

Сюрмянистый водородъ имѣетъ вообще гораздо болѣшую склонность къ разложенію, чѣмъ мышьяковистый, и потому аппаратъ Марша выдѣляетъ сюрму не такъ совершенно, какъ мышьякъ ¹⁾).

Хлористое золото разлагается сюрмянистымъ водородомъ гораздо скорѣе, чѣмъ мышьяковистымъ. Концентрированная сѣрная кислота и растворъ ѣдкаго кали разлагаютъ его ²⁾).

§ 371. Между реакціями сюрмы слѣдуетъ упомянуть еще о слѣдующихъ. Для ихъ производства готовятъ лучше всего растворъ возстановленной сюрмы въ соляной кислотѣ съ небольшимъ количествомъ азотной, которая въ послѣдствіи удаляется осторожнымъ нагреваніемъ. Если сѣрнистая сюрма прямо растворяется въ соляной кислотѣ, то слѣдуетъ порціи, помѣченныя подъ второй и третьей рубрикой, нагревать до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ вполне запахъ сѣрнистаго водорода.

1) Прежде всего слѣдуетъ упомянуть объ оранжевой окраскѣ осажденной сѣрнистой сюрмы, образуемой сѣрнистымъ водородомъ въ кислыхъ растворахъ сюрмы и ея соединений. Если этотъ осадокъ образуется въ тѣхъ растворахъ, которые содержатъ сюрмянистую кислоту (окись сюрмы) или въ тѣхъ, кото-

¹⁾ Черный, сюрму содержащій осадокъ, осѣдающій изъ жидкости въ Маршевомъ аппаратѣ, долженъ быть въ послѣдствіи отфильтрованъ и испытанъ затѣмъ на сюрму.

²⁾ См. *Himmelmann* въ *Apotheker*, 1867, стр. 327.

рые содержать сюрмяную, онъ всегда можетъ быть разсматриваемъ, какъ трехсѣрнистая сюрма, къ которой въ послѣднемъ случаѣ прибавлена свободная сѣра или, если осажденіе производилось въ присутствіи виннокаменной кислоты — небольшое количество суперсульфида. При осажденіи сѣрнистой сюрмы полезно также избѣгать присутствія азотной и хлорноватой кислотъ и другихъ окисляющихъ веществъ. Растворимость сѣрнистой сюрмы, на сколько она имѣетъ здѣсь значеніе, была уже прежде указана. Здѣсь я въ особенности еще напоминаю, что при нагреваніи сѣрнистой сюрмы или продуктовъ ея окисленія, полученныхъ обработкой теплой азотной кислотой, съ синеродистымъ калиемъ (см. мышьякъ § 360), какъ на воздухѣ, такъ и въ струѣ углекислоты (§ 358—способъ открытія Фрезениуса-Бабо) сюрма не улетучивается и потому не даетъ сюрмянанаго налета. Напротивъ, она улетучивается при нагреваніи металла или смѣси сѣрнистой сюрмы, или окиси сюрмы, или сюрмянной кислоты съ синеродистымъ калиемъ въ струѣ водорода. Она, значить, улетучивается и тамъ, гдѣ мышьякъ открывается по способу Берцелиуса-Дюфло-Гирша, или, по крайней мѣрѣ, часть ея, и образуетъ на холодныхъ частяхъ прибора налетъ, который могъ бы быть смѣшанъ съ налетомъ мышьяка.

При возстановленіи углемъ въ стеклянной трубчкѣ, какъ это описано для мышьяка въ § 360, не получается сюрмянанаго налета; точно также онъ не получается и при нагреваніи съ синеродистымъ калиемъ или щавелевокислымъ натромъ (опытъ Цвенгера). Однако, я думаю, что можно рекомендовать возстановляющій способъ Цвенгера, описанный при мышьякѣ, чтобы возстановлять сюрму изъ ея соединений, которую впоследствии растворяютъ въ соляной кислотѣ для дифференціальныхъ реакцій. При этомъ получается та выгода, что ни малѣйшая часть сюрмы не пропадаетъ отъ улетучиванія. Получаемый здѣсь послѣ долгаго и сильнаго нагреванія остатокъ выпечивается водою, остающаяся нерастворимая сюрма промывается водою ¹⁾ и обрабатывается потомъ далѣе. Впрочемъ, сѣрнистая сюрма, какъ я въ этомъ убѣдился, не вполне воз-

¹⁾ Такъ какъ металлъ очень легко осаждается, то здѣсь, какъ и во всѣхъ подобныхъ случаяхъ, можно совѣтовать не фильтровать, а отдѣленіе жидкости производить отставаніемъ.

становляется въ металлъ и щавелево-кислымъ натромъ. Если остатокъ послѣ возстановленія извлечь водой, профильтровать и прибавить къ фильтрату соляной кислоты, то осаждается обильный осадокъ оранжевой сѣрнистой сюрмы. Было-бы очень полезно окислять сѣрнистую сюрму концентрированной азотной кислотой передъ обработкой щавелекислой солью.

2) Растворъ сюрмы въ соляной кислотѣ даетъ, если не содержится слишкомъ много свободной кислоты, отъ разведенія его достаточнымъ количествомъ воды бѣлый осадокъ основной хлорной соли (альгаротовъ порошокъ). Последняя растворяется легко въ виннокаменной кислотѣ, а сѣрнистый водородъ выдѣлется изъ этого раствора сѣрнистую сюрму оранжеваго цвѣта.

3) Порція раствора сюрмы въ соляной кислотѣ, полученнаго тѣмъ или другимъ способомъ, осторожно выпаривается до тѣхъ поръ, пока не будетъ удалена большая часть избытка кислоты (не вся). Жидкій остатокъ вливается въ плоскую платиновую чашечку или, еще лучше, въ углубленіе платиновой крышки, передъ тѣмъ хорошо вычищенной. Если теперь опустить въ жидкость кусокъ цинка (или магнія), то сюрма ¹⁾ осѣдаетъ на платинѣ въ видѣ бураго слоя—тотчасъ, если былъ взятъ концентрированный растворъ и спустя нѣкоторое время—если разведенный. Въ концентрированныхъ растворахъ образуется, кромѣ того, чернобурый или черный осадокъ сюрмы. 0,00005 грм. сюрмы въ одномъ кубич. сантиметрѣ жидкости (приблизительно съ двумя каплями свободной соляной кислоты) давали у Фрезениуса, который ввелъ этотъ способъ, по прошествіи $\frac{1}{4}$ часа еще ясную реакцію. Граница реакціи лежитъ, кажется, при разведеніи 1 : 30000 ²⁾.

Рядомъ съ соляной кислотой могутъ присутствовать и другія кислоты, но не азотная. Присутствіе сюрмяной кислоты или аналогичной ей пятихлористой сюрмы не мѣшаетъ реакціи. Хлористая закись олова, хотя и даетъ при подобныхъ обстоятельствахъ налетъ олова, однако, онъ сѣраго цвѣта, а не чернобурый. Затѣмъ онъ легко растворимъ въ соляной кислотѣ, осо-

¹⁾ О характерѣ этой сюрмы см. *Böttger* въ *Chemisches Centralblatt*, годъ 3, стр. 519.

²⁾ См. въ *Zeitschr. f. anal. Chemie*, Jahrg. I, стр. 443 и *Fresenius*, *Anleitung z. qualit. Analyse*.

бенно въ слегка подогрѣтой, тогда какъ осадокъ сюрьмы перас-
творимъ ни въ холодной, ни въ непродолжительно дѣйствующей
концентрированной кипящей соляной кислотѣ. Если олово
и сюрьма находятся вмѣстѣ, то осадокъ менѣе темнаго черно-
бураго цвѣта; и, кажется, что присутствіе олова увеличиваетъ
чувствительность реакціи.

Холодная соляная кислота растворяетъ олово въ этомъ осад-
кѣ изъ олова и сюрьмы, сюрьма же растворяется только въ
смѣси соляной кислоты съ азотной. Соединенія мышьяка пре-
вращаются при подобныхъ обстоятельствахъ частію въ мышьякъ
(плотный мышьяковистый водородъ), частію въ газообразный
мышьяковистый водородъ, который и улетучивается, тогда какъ
первый осѣдаетъ не на платину, а на цинкъ, или же плаваетъ въ
жидкости въ видѣ хлопьевъ. Если мышьякъ и сюрьма нахо-
дятся вмѣстѣ, то мышьякъ не производитъ помѣхи.

Объ отношеніи сюрьмяныхъ препаратовъ въ электролитическомъ
опытѣ Блоксэма см. § 358. На другія реакціи сюрьмы
было уже указано при мышьякѣ (§ 364).

§ 372. Доказавъ присутствіе сюрьмы, слѣдуетъ представить
сюрьмяное зеркало и порцію сѣристой сюрьмы, какъ *corpus
detecti*.

§ 373. Изъ свойствъ сюрьмы и ея главнѣйшихъ соединений можно упомя-
нуть о слѣдующихъ:

Металлическая сюрьма (antimonium, stibium) отличается серебристо-бѣ-
лымъ цвѣтомъ, значительнымъ металлическимъ блескомъ и грубо кристалли-
ческимъ строеніемъ. Она кристаллизуется изоморфно съ мышьякомъ въ ром-
боэдрахъ, тверда и настолько хрупка, что легко превращается въ порошокъ.
Ея удѣльный вѣсъ 6,712. При 425° Ц. она плавится, въ сильномъ краснока-
лильномъ жарѣ улетучивается. Въ атмосферѣ, лишенной кислорода (въ
водородѣ), она остается безъ измѣненія; въ атмосферѣ, его содержащей, она
окисляется въ бѣлую окись сюрьмы. Если накалываніе производится по-
мощію паяльной трубки на углѣ, то оны покрывается широкимъ бѣлымъ па-
летомъ. Образующіеся пары *безъ запаха*, если сюрьма была свободна отъ
мышьяка.

Сюрьма не растворяется ни въ холодной концентрированной соляной кис-
лотѣ, ни въ разведенной, ни въ концентрированной холодной сѣрной. Горя-
чая концентрированная соляная кислота растворяетъ мелко раздѣленную
сюрьму, превращая ее въ хлористую соль; горячая концентрированная сѣрная
тоже растворяетъ (однако очень трудно), превращая ее въ сѣрнистую
окись сюрьмы. Азотная кислота окисляетъ сюрьму, оставляя большую часть
окисла нерастворенною, въ видѣ бѣлаго порошка. Этотъ порошокъ, смотря
по тому, была ли кислота разведенная или концентрированная, состоитъ или

изъ чистой окиси сурьмы, или есть смесь окиси (соединение) съ сурьмяной кислотой. Въ царской водкѣ сурьма растворима легко.

Хлоръ (соляная кислота и хлоровато-кислая кали), бромъ и іодъ сильно дѣйствуютъ на сурьму, образуя при этомъ или треххлористое соединеніе (пятихлористое—при употребленіи сухаго хлора въ избыткѣ), или такое-же бромистое, или іодистое. Сѣра, при нагреваніи, даетъ съ сурьмой трехсѣрнистую сурьму.

Азотнокислыя и хлорноватокислыя соли, нагрѣтыя въ смѣси съ сурьмой, даютъ сурьмянокислую соль.

Металлическая сурьма употребляется для нѣкоторыхъ сплавовъ (словоплетный сплавъ, подшипниковый сплавъ и пр.). Недавно предостерегали отъ употребленія ложекъ, приготовляемыхъ изъ сплава свинца и сурьмы⁴⁾. (Бокаллы изъ металлической сурьмы—*rosula emetica*. — *Pilulae aeternae*).

Металлическая сурьма или сѣрнистая сурьма, встрѣченная при химическомъ изслѣдованіи въ объектѣ, могутъ быть отдѣлены отмучиваніемъ.

Окись сурьмы (сурьмянистая кислота, *stibium* или *antimonium oxydatum album*) есть бѣлое кристаллическое вещество, которое, подобно мышьяковистой кислотѣ, кристаллизуется въ двухъ формахъ полиморфныхъ съ нею. При этомъ слѣдуетъ замѣтить, что окись сурьмы встрѣчается чаще въ тригональной формѣ, тогда какъ мышьяковистая кислота—въ октаэдрахъ. Окись встрѣчается также и въ аморфномъ видѣ. При нагреваніи она желтѣетъ, довольно легко плавится; при охлажденіи застываетъ въ кристаллическую массу и улетучивается лишь при гораздо болѣе высокой температурѣ, чѣмъ мышьяковистая кислота. Уголь, синеродистый калий, соли щавелевой кислоты и водородъ возстановляютъ окись сурьмы въ металл, который улетучивается гораздо труднѣе, чѣмъ мышьякъ. Окись сурьмы сплавляется во всѣхъ пропорціяхъ съ сѣрнистой сурьмой (*vitrum antimonii* и проч.).

Окись сурьмы очень мало растворима въ водѣ, на лакмусъ не дѣйствуетъ; соляная и виннокаменная кислоты растворяютъ ее; азотная кислота—только слѣды. Сплавленная съ углекислымъ кали, она образуетъ сурьмянокислотное кали, разлагающееся отъ воды съ выдѣленіемъ сурьмянистой кислоты. При сплавленіи съ азотнокислыми солями она образуетъ сурьмянокислыя соли.

Кромѣ вышеописанныхъ реакцій, важны еще слѣдующія.

Бѣдое и углекислосое кали даютъ въ растворахъ окиси сурьмы (въ соляной кислотѣ) бѣлые осадки, которые въ избыткѣ кислоты растворяются. Изъ растворовъ въ углекисломъ кали окись сурьмы осаждается постепенно.

Амміакъ и углекислый амміакъ даютъ бѣлый осадокъ, нерастворимый въ избыткѣ.

Желтая кровяная соль даетъ бѣлый осадокъ, нерастворимый въ соляной кислотѣ и постепенно свѣтлѣющій.

Слѣдующія реакціи, предложенныя Бунзеномъ и Розе, могутъ служить для отличія окиси сурьмы отъ сурьмяной кислоты. Окись сурьмы взвѣшивается въ водѣ, нѣсколько капель жидкости помѣщаются на фарфоровую пластинку и выпариваются. Еще теплый остатокъ увлажняется каплей амміачной азотнокислой окиси серебра, отчего образуется черное пятно записи серебра. Точно также растворъ окиси сурьмы въ ѣдкомъ кали даетъ съ азотнокислымъ

⁴⁾ Berlin. klin. Wochenschr., Jahrg. 1868, n° 37, стр. 378.

серебромъ черный осадокъ закиси серебра, *нерастворимый въ льдомъ амміакъ*. Сюрьмная кислота не даетъ этихъ реакцій. Окись сюрьмы возстановляетъ растворы золота и марганцовокислыхъ солей; для этого берутся растворы въ соляной кислотѣ. Сюрьмная кислота не производитъ такого возстановленія. Стриватистокислый натръ даетъ въ слабыхъ солянокислыхъ растворахъ окиси сюрьмы красный осадокъ. (Сюрьмная киноварь).

Рвотный камень (tartarus emeticus, tartarus stibialis, stibio-kali tartaricum) кристаллизуется прозрачными, безцвѣтными ромбическими октаэдрами и ихъ комбинаціями. Онъ растворяется приблизительно въ 13 частяхъ холодной воды и въ двухъ частяхъ кипящей. Водный растворъ, металлически сладкаго вкуса, со временемъ разлагается, образуя осадокъ бѣловатаго порошка. Алкоголь осаждаетъ его изъ растворовъ. Нагрѣтый въ сухомъ видѣ онъ бурлитъ, выдѣляетъ сначала воду, потомъ пары съ запахомъ карамели и оставляетъ, наконецъ, угледобную массу, изъ которой вода извлекаетъ углекислосое калѣ. Если при болѣе сильномъ нагрѣваніи слышится чесночный запахъ, то это значитъ, что рвотный камень былъ подѣшанъ мышьакомъ. Для этой соли слѣдуетъ привести ея характерныя реакціи.

Амміакъ и углекислый амміакъ не осаждаютъ сначала ничего, впоследствии же осаждаютъ незначительный окись сюрьмы.

Азотная кислота и стривая образуютъ бѣлый осадокъ, нерастворимый въ ихъ избыткѣ.

Соляная кислота даетъ бѣлый осадокъ, легко растворимый въ избыткѣ.

Желтая кровяная соль не даетъ осадка.

Дубильная кислота даетъ объемистый желтый осадокъ.

Подуторохлористое желѣзо образуетъ, по Клаусу ¹⁾ въ разведенныхъ растворахъ желтый осадокъ, растворимый въ избыткѣ подуторохлористаго желѣза. Если послѣднее прибавить нѣсколько меньше, чѣмъ сколько нужно для полнаго растворенія первоначально образовавшагося остатка, то онъ дѣлается студенистымъ. Въ концентрированныхъ растворахъ получается только желтое окрашиваніе (отличіе отъ другихъ медицинскихъ препаратовъ сюрьмы).

Стривистый водородъ вызываетъ только оранжевое окрашиваніе. Осадокъ получается лишь по прибавленіи азотной кислоты.

Официальные растворы, которые содержатъ окись сюрьмы, какъ, напр., *kermes minerale, crocus antimonii, vitrum antimonii, antimonium diaphoreticum* и пр. отдаютъ ее при настаиваніи въ растворъ винно-каменной кислоты.

Подъ именемъ *cinis antimonii* подразумѣвается нечистая сюрьмянокислая окись сюрьмы, получаемая при сжиганіи на воздухѣ сюрьмы или стривистой сюрьмы. Примѣшанная металлическая или стривистая сюрьма сообщаютъ этому препарату его сѣрый цвѣтъ.

Stibium oxydatum griseum (сѣрая окись сюрьмы) получается при дѣйствіи разведенной азотной кислоты на истолченную сюрьму. Препарат этотъ содержитъ небольшія количества неокисленной сюрьмы.

Подъ именемъ *antimonium diaphoreticum* подразумѣваютъ препаратъ получаемый при вспынкѣ сюрьмы или стривистой сюрьмы съ селитрой. Составъ его мѣняется, смотря по количеству употребленной селитры. Главнымъ образомъ онъ содержитъ окись сюрьмы, сюрьмянокислосое калѣ, неразложенную селитру и азотистокислосое калѣ (или стривокислосое калѣ). Растворимыя части препарата

¹⁾ Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 4, стр. 301.

удаляются вывариваніемъ съ водою, и такимъ образомъ получается *antimonium diaphoreticum ablutum* (иногда называемый *antimonium oxydatum album*).

Трехсѣрнистая сурьма (*antimonium crudum*) есть наиболѣе распространенное въ природѣ соединеніе сурьмы, служащее преимущественно исходной точкой приготовленія остальныхъ сурьмяныхъ соединеній. Трехсѣрнистая сурьма (сурьманой блескъ) встрѣчается болѣею частью въ лучисто-кристаллическихъ массахъ съ сѣрымъ металлическимъ блескомъ, дающихъ графитоподобный порошокъ. Ея удѣльнымъ вѣсъ въ такомъ состояніи 4,62. Она чаще употребляется въ аморфномъ видѣ (подъ именемъ *kermes minerale*, *stibium sulfuratum crudum* и пр., въ смѣси съ окисью сурьмы); въ такомъ видѣ она красно-бурого или красно-оранжеваго цвѣта. Осадокъ, образуемый въ растворахъ окиси сурьмы сѣрнистымъ водородомъ, есть тоже аморфная трехсѣрнистая сурьма.

Оба вида сѣрнистой сурьмы плавятся при возвышенной температурѣ и сгораютъ на воздухѣ въ окись сурьмы (сурьмянокислая окись сурьмы) и сѣрнистую кислоту. Водородъ вполне восстанавливаетъ ихъ въ теплѣ. Синеродистый калий и шавелекислый натръ восстанавливаютъ ихъ при нагреваніи не вполне. Они оба нерастворимы въ водѣ. Концентрированная горячая соляная кислота, а также и царская водка растворяютъ ихъ. Первая выделяетъ при этомъ сѣрнистый водородъ, который узнается, если поднести въ его струю свинцовую бумагу (черное окрашиваніе) или бумагу, напитанную свѣжеприготовленнымъ растворомъ нитропруссиднатрія въ разведенномъ аммиакѣ (фіолетовое окрашиваніе). Азотная кислота окисляется, но полученную окись растворяетъ мало. Концентрированная сѣрная кислота превращаетъ въ сѣрнокислую окись сурьмы. Кипящіе растворы ѣдкихъ и углекислыхъ щелочей растворяютъ въ жару сѣрнистую сурьму (кристаллическую трудно, аморфную легко); растворъ при охлажденіи даетъ осадокъ *kermes'a*. Съ ѣдкими и углекислыми щелочами она сплавляется и образуетъ сульфосоли и сурьмянисто-кислую соль (*hyperantimonium*). Ёдкій аммиакъ не растворяетъ почти ничего, чѣмъ можно воспользоваться для извлеченія находящихся въ данномъ случаѣ примѣсей сѣрнистаго мышьяка. Объ остальныхъ качествахъ, на сколько они здѣсь заслуживаютъ вниманія, было говорено уже раньше.

Пятисѣрнистая сурьма употребляется въ медицинѣ подѣ именемъ золотистой сѣры (*goldschwefel*, *sulfur auratum antimonii*, *sulfur stibiatum auratum*). Ее приготовляютъ осажденіемъ некоторыхъ сульфосолей пятисѣрнистой сурьмы, соляной или разведенной сѣрной кислотой. Она представляетъ аморфный, оранжеваго цвѣта порошокъ, изъ котораго сѣрнистый углеродъ извлекаетъ два атома сѣры, почему его и рассматриваютъ, какъ смѣсь трехсѣрнистой сурьмы съ сѣрою ¹⁾. Въ водѣ она нерастворима, но разлагается ею постепенно, образуя небольшое количество окиси сурьмы. При нагреваніи она теряетъ часть сѣры. Во многихъ химическихъ реакціяхъ она сходна съ трехсѣрнистой сурьмою.

Calcaria sulfurato-stibiata есть сульфосоли кальція съ пятисѣрнистой сурьмой; она, какъ и всѣ сульфосоли сурьмы (соль Шлиппе), отличается тѣмъ, что отъ дѣйствія соляной кислоты даетъ при образованіи сѣродорода оранжевый осадокъ пятисѣрнистой сурьмы.

¹⁾ См. *H. Rose*, въ *Poggendorff's Annal. der Phys. und Chemie*, т. 107, стр. 186, а также *Buchner's Repert.*, т. 9, стр. 266.

Хлористая сурьма (butyrum antimonii) есть почти безцветная, кристаллическая масса, плотности коровьяго масла. Она плавится при 73° и около 223° кипитъ. Во влажномъ воздухѣ она выделяетъ пары соляной кислоты и переходитъ въ основную соль. Съ водою разлагается, выделяя бѣлый осадокъ основной соли (альгаротовъ порошокъ). Съ соляной кислотой даетъ безцвѣтнѣй или желтоватѣй растворъ (liqu. stibii chlorati или murgiaci по фармакопеемъ). Этотъ растворъ, если онъ не содержитъ слишкомъ много свободной кислоты, точно также разлагается водою и осаждаетъ основную соль. При его кипяченіи небольшая часть соли можетъ улетучиться. Противъ реакцій сходны съ реакціями окиси сурьмы, принимая въ соображеніе содержаніе хлора.

§ 374. *Количественное опредѣленіе сурьмы* производится, въ виду имѣющихся цѣлей, лучше всего въ формѣ трехсѣрнистой сурьмы, употребляя при этомъ мѣры предосторожности и манипуляцій, описанныя при мышьякѣ. Осажденіе сѣрнистой соли происходитъ обыкновенно изъ солянокислаго раствора, который предварительно подкисляется виннокаменной кислотой, если его впоследствии разбавляютъ водою. Нагрѣваніе солянокислаго раствора до кипѣнія дѣлаетъ осадокъ зернистымъ, такъ что онъ можетъ быть легко вымыть, но нагрѣваніе должно производиться весьма медленно, такъ какъ иначе часть соли теряется вслѣдствіе улетучиванія. Часть примѣшанной сѣры можетъ быть удалена изъ остатка сѣрнистымъ водородомъ, какъ и при мышьякѣ. Лучше высушивать остатокъ, потому что при нагрѣваніи даже до 100° Ц. не легко удаляется вся вода, затѣмъ собрать его съ фильтры, помѣстить на фарфоровомъ черепкѣ въ стеклянную трубку и нагрѣвать въ струѣ углекислоты такъ долго, пока не будетъ болѣе замѣчаться уменьшенія въ вѣсѣ. По Бунзену ¹⁾, выгодно перевести сѣрнистую сурьму въ сурьмянокислую окись сурьмы и какъ таковую взвѣсить. Для этого нагрѣвается сурьма въ фарфоровомъ тиглѣ съ 30—50 частями по вѣсу (желтой) окиси ртути; смѣсь нагрѣвается, пока выделяются еще сѣрые пары, затѣмъ жаръ уменьшается, такъ что ртуть улетучивается постепенно. Последніе слѣды окиси ртути удаляются на наальномъ столѣ. 100 частей трехсѣрнистой сурьмы содержатъ 71,77 частей сурьмы. 100 частей сурьмянокислой окиси сурьмы—79,22 частей сурьмы.

¹⁾ Annal. d. Chemie und Pharm., т. 106, стр. 3; тутъ же можно найти и мѣры предосторожности, необходимыя при редукціи въ платиновомъ тиглѣ.

Олово.

§ 375. Разборъ этого металла въ нашемъ сочиненіи объясняется двумя причинами. Во первыхъ потому, что нѣкоторые изъ его препаратовъ, напр., такъ называемая *оловяная соль* (хлористое олово), имѣютъ значительное техническое примѣненіе, чѣмъ дается возможность случайныхъ отравленій. Во вторыхъ потому, что въ хозяйствахъ часто употребляется *посуда изъ олова*, изъ его сплавовъ или луженая имъ, не смотря на то, что этотъ металлъ и нѣкоторые изъ его сплавовъ не такъ индифферентны въ химическомъ смыслѣ, какъ это обыкновенно приписываютъ. При обсужденіи въ санитарно-полицейскомъ отношеніи такъ называемой оловяной посуды принимается во вниманіе также и количество свинца, которое она бѣльшей частію содержитъ. Я хочу здѣсь прежде всего указать на сплавы, очень богатые свинцомъ, изъ которыхъ въ настоящее время въ торговлѣ имѣются чайныя, столовыя и суповыя ложки ¹⁾. Листовое олово, встрѣчаемое въ обращеніи, никомъ образомъ не есть чистое олово, а содержитъ также свинецъ, часто до 88% ²⁾.

Слѣдуетъ обратить особенное вниманіе на нѣкоторое сходство химическихъ реакцій съ одной стороны олова, а съ другой мышьяка и сурьмы. Онѣ требуютъ также обсужденія этого предмета.

§ 376. Дѣйствіе препаратовъ олова на животный организмъ еще сравнительно мало извѣстно ³⁾. По этому поводу вообще можно сказать, что, по Орфилѣ и другимъ, растворимое *хлористое олово* производитъ уже и въ очень маленькихъ приемахъ значительныя измѣненія въ тканяхъ, которыя имѣютъ немалое сходство съ измѣненіями при суземѣ. Другія растворимыя соедине-

¹⁾ См. Berlin. klin. Wochenschr., 1865, n° 37, стр. 378. Случай отравленія яблоками, которыя были сохраняемы въ сосудѣ, луженомъ оловомъ, содержащимъ свинецъ, помѣщенъ въ Med. and surgery Report., 1868, стр. 116.

²⁾ The chemical News, 1862.

³⁾ Roumet въ Annal. d'Hyg. publ., июль и октябрь 1845 г.; см. также Gobleу, тамже, sér. II, n° 61, янв., 1869, стр. 237. Orfila, Lehrbuch d. Toxicologie, въ которомъ онъ сообщаетъ объ отравленіи челоѣка, правда, безъ смертельнаго исхода. Christison рассказываетъ о смертельномъ самоотравленіи (A treatise of poisons). Meinel сообщаетъ въ Deutsche Klin., 1871 несомнѣнный случай, въ которомъ подѣйствовала будто бы соль, отсырѣвшая на оловянной тарелкѣ.

пня олова, далѣе, *окиси* [(cinis stanni)] — но эти только въ большихъ дозахъ] дѣйствуютъ подобнымъ-же образомъ. Какъ сильнодѣйствующее вещество слѣдуетъ назвать *хлорное олово*, употреблявшееся прежде въ некоторыхъ случаяхъ, какъ ѣдкое средство (liquor или spiritus fumans Libavii), потомъ его двойное соединеніе съ *хлористымъ аммоніемъ* — Пинковую соль и, наконецъ, *оловянноокислый натръ* и *закись олова съ натромъ*, употребляемые въ красильномъ искусствѣ и особенно въ настоящее время при фабрикаціи анилиновыхъ красокъ. Въ первой соли сочетается дѣйствіе олова съ дѣйствіемъ хлора. Очень невѣроятно, чтобы въ организмѣ могли растворяться употребляемое для бронзирования, а прежде, какъ глистогонное, *кристаллическое двусѣрнистое олово* или недавно рекомендованная, какъ масляная краска, его *аморфная модификація*. Въ числѣ нормальныхъ составныхъ частей организма олово не встрѣчается.

§ 377. Относительно *выдѣленія* олова изъ органическихъ смѣсей, разложенія органическихъ веществъ, осажденія сѣрнистымъ водородомъ и пр., не остается прибавить ничего существеннаго къ сказанному при мышьякѣ и сурьмѣ. Въ растворѣ, получаемомъ при дѣйствіи соляной кислоты и хлорноватокислаго кали, можно подозрѣвать присутствіе хлорнаго олова, при чемъ даже и при нагреваніи на водяной банѣ должно опасаться незначительнаго улетучиванія послѣдняго. На этомъ основаніи я предложилъ уже прежде (§ 339) производить нагреваніе въ ретортѣ, снабженной приемникомъ. Осадокъ двусѣрнистаго олова, получаемый при пропусканіи сѣрнистаго водорода въ жидкость, полученную послѣ разрушенія хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, *блѣдно-желтаго цвѣта*, подобный осадку мышьяка, образующагося при подобныхъ обстоятельствахъ. Двусѣрнистое олово *нерастворимо*, подобно сѣрнистой сурьмѣ, ни въ амміакѣ, ни въ растворахъ углекислаго амміака и двусѣрпнокислаго патра; напротивъ, оно *растворимо въ сѣрнистомъ аммоніи и сѣрнистыхъ щелочахъ*. Поэтому можно отдѣлить его отъ сѣрнистаго мышьяка, какъ сурьму, амміакомъ. Двусѣрнистое олово восстанавливается отчасти синеродистымъ калиемъ, какъ сѣрнистая сурьма и сѣрнистый мышьякъ; но такъ какъ образующееся металлическое олово очень трудно летуче, то, производи опытъ въ стеклинной трубчкѣ,

нельзя ожидать налета, какъ при мышьякѣ. Даже возстановляя въ фарфоровомъ тиглѣ, на обыкновенной спиртовой лампѣ, едва ли слѣдуетъ опасаться улетучиванія металла. Возстановленное олово, освобожденное отъ приставшихъ къ нему при плавлении веществъ промываніемъ водою, *растворимо въ соляной кислотѣ обыкновенной концентраціи уже и на холоду и легко растворимо при осторожномъ подогрѣваніи*, чѣмъ и отличается отъ сурьмы. Олово легко сливается въ капли, находясь послѣ выплечиванія сплава и часть которыхъ слѣдуетъ сохранить, какъ *corpus delicti*. При растираніи въ агатовой ступкѣ оно должно сплющиваться въ блестящія блестки. Желтое двусѣрнистое олово, подобно сѣрнистой сурьмѣ, отличается тѣмъ отъ сѣрнистаго мышьяка, что растворимо въ соляной кислотѣ. Кипящій растворъ щавелевой кислоты также растворяетъ его (при выдѣленіи сѣрнистаго водорода оно превращается въ бѣлую, нерастворимую щавелевокислую соль). Сѣрнистый мышьякъ растворяется въ концентрированномъ горячемъ растворѣ щавелевой кислоты чрезвычайно медленно, трехсѣрнистая сурьма растворяется нѣсколько скорѣе. Но оба вполне осаждаются изъ этого раствора сѣрнистымъ водородомъ, чего не происходитъ въ растворѣ олова. Азотная кислота окисляетъ, какъ двусѣрнистое олово, такъ и металлическое олово въ окись, которая, подобно окиси сурьмы, бѣлаго цвѣта и почти нерастворима въ азотной кислотѣ. Сплавления двусѣрнистое олово съ азотно-кислыми солями такимъ-же способомъ, какъ это описано при мышьякѣ, его превращаютъ въ оловяннокислую соль. Если для этого взять бѣлый азотнокислый ватръ, то образуется оловянно-кислый натръ, сходный относительно трудной растворимости въ водѣ съ сурьмянокислымъ натромъ. Этотъ способъ можетъ быть также употребленъ для отдѣленія олова отъ мышьяка (онъ тоже труднѣе растворимъ въ горячей водѣ, чѣмъ въ холодной). Сѣрниокислые растворы оловяннокислаго патра *также, какъ и другія растворимыя соединенія олова* (свободныя отъ сурьмы и мышьяка), *не даютъ въ аппаратѣ Марша реакцій, характеристичныхъ для мышьяка и сурьмы*. Мы узнаемъ просто по мелко раздробленному металлу, что подъ вліяніемъ водорода образовалось возстановленіе соединеній олова. Аналогичнаго газообразному мышьяковистому водороду образованія не проис-

ходить при подобныхъ обстоятельствахъ. Оловянноокислыя соли, а также и оловяная кислота (окись олова) возстапавлиются синеродистымъ калиемъ, но такъ какъ олово не летуче, даже въ струѣ водорода, то, производя опытъ по способу Фрезениуса-Бабо, нельзя смѣшать его съ мышьякомъ. Если олово и мышьякъ находятся вмѣстѣ въ Маршевомъ аппаратѣ, то всегда хотя часть мышьяка улетучивается въ видѣ мышьяковистаго водорода. Небольшія количества сюрмы не улетучиваются, однако-же въ видѣ сюрмянистаго водорода ¹⁾.

Если олово содержащій растворъ помѣщаютъ въ Маршевъ аппаратъ, въ предположеніи открыть тамъ мышьякъ, то, выдѣленное олово можетъ быть въ послѣдствіи отдѣлено отъ кусочковъ цинка и вмѣстѣ съ оловомъ, возстапавленнымъ синеродистымъ калиемъ, растворено въ соляной кислотѣ для дальнѣйшаго изслѣдованія. При этомъ слѣдуетъ, однако, помнить, что олово въ этомъ случаѣ растворится, какъ хлористое олово, т. е. соединеніе, аналогичное закиси его, и что оно отступаетъ въ нѣкоторыхъ реакціяхъ отъ окиси олова и аналогичныхъ съ нимъ соединеній. Если имѣютъ прямое намѣреніе выдѣлить олово изъ раствора, то хорошо замѣнять цинкъ магниемъ, такъ какъ соли послѣдняго развѣ въ самыхъ рѣдкихъ случаяхъ, даже и при судебномъ изслѣдованіи, могутъ быть приняты въ расчетъ.

§ 378. Съ соляноокислымъ растворомъ олова, приготовленнымъ тѣмъ или другимъ способомъ и освобожденнымъ въ выпариваніи на водяной банѣ отъ избытка кислоты (при чемъ хлористое олово не улетучивается), продѣлываются слѣдующія сравнительныя реакціи:

1) При пропусканіи въ небольшую порцію сѣроводорода образуется *кофейнокоричневый осадокъ* односѣрнистаго олова. Этотъ осадокъ, послѣ промыванія его, въ безцвѣтномъ сѣрнистомъ аммоніи нерастворимъ, а въ желтомъ ²⁾ растворимъ. Если-же передъ

¹⁾ См. сообщеніе *Морена и Миллона* относительно опредѣленія олова въ постороннихъ металлахъ, помѣщенное въ Journ. d. pharm. et d. chim., т. 42, стр. 449; въ извлеченіи оно сообщено въ Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 2, стр. 440.

²⁾ Въ случаѣ если такового не имѣется готовымъ, то его можно приготовить, нагрѣвая небольшое количество безцвѣтнаго сѣрнистаго аммонія съ промытымъ сѣрнымъ цвѣтомъ, при чемъ желтая жидкость сливается или отфильтровывается отъ избытка прибавленной сѣры.

пропусканіемъ сѣрнистаго водорода порцію раствора олова нагрѣвають съ нѣсколькими каплями азотной кислоты, то тотчасъ образуется желтый осадокъ двусѣрнистаго олова. Этотъ осадокъ получается также въ растворахъ оловяннокислыхъ солей. Онъ растворимъ и въ безцвѣтномъ сѣрнистомъ аммоніѣ. Чтобы отличить олово отъ сурьмы, можно, по Тукею ¹⁾, воспользоваться различнымъ отношеніемъ односѣрнистаго олова и сѣрнистой сурьмы къ хлористоводородному газу. При пропусканіи послѣдняго при высокой температурѣ черезъ трубку, содержащую названные соли, хлористая сурьма улетучивается, однохлористое же олово можетъ быть нагрѣто до плавленія, не улетучиваясь.

2) Небольшая порція раствора приливается къ нѣсколькимъ каплямъ очень разведеннаго раствора сулемы: образуется бѣлый осадокъ полухлористой ртути, который, однако, быстро сѣрѣетъ, отъ примѣси возстановленной металлической ртути. Если взяли слишкомъ мало раствора хлористаго олова, то, конечно, выдѣляется только бѣлая полухлористая ртуть; новое прибавленіе нѣсколькихъ капель раствора олова заканчиваетъ реакцію. Хлорная мѣдь превращается въ бѣлую хлористую мѣдь.

3) Въ очень разведенный нейтральный растворъ хлористаго золота приливается порція раствора олова: получается возстановленіе золота, которое узнается по краснобурому или фіолетово-бурому осадку. Четыреххлористая платина превращается въ темную красно-бурую двуххлористую. Попятно само собою, что, какъ эта, такъ и въ другихъ рубрикахъ, упомянутыя реакціи не получаютъ при употребленіи растворовъ окиси олова.

4) Небольшая порція хлористаго олова, прилитая къ бурой смѣси растворовъ чистаго полуторо-хлористаго желѣза съ красною кровяною солью, даетъ синій осадокъ берлинской лазури. Реакціи, упомянутыя подъ 2, 3 и 4 рубриками, кромѣ хлористаго олова, вызываются и нѣкоторыми другими возстановляющими веществами.

5) Часть раствора подкисляется небольшимъ количествомъ соляной кислоты и помещается въ платиновую чашечку или въ углубленіе платиновой крышки, куда въ тоже время кладется кусокъ цинка, величиною съ горошину. Явленія, здѣсь наблю-

¹⁾ Dinger's Polytechn. Journ., т. 170, стр. 436.

даемыя, описаны уже при сюрмѣ (§ 371, 3). Тамже указана и разница между восстановленнымъ такимъ образомъ оловомъ и подобнымъ-же образомъ выдѣленной сюрмой. Присутствіемъ мышьяка здѣсь также не даетъ повода къ смѣшеніямъ, даже, если олово, мышьякъ и сюрма находились вмѣстѣ. При одновременномъ присутствіи олова и сюрмы, осажденное олово растворяется въ соляной кислотѣ (§ 377); растворъ, выпаренный до-суха, даетъ съ сулемой описанную въ пунктѣ 2-мъ реакцію. Даже при употребленіи окиси олова и оловянноокислыхъ солей выдѣляется олово, если было небольшое количество свободной соляной кислоты. Въ растворѣ хлористой сюрмы металлическая сюрма осаждается желѣзомъ; хлорное олово восстанавливается только въ хлористое и остается въ растворѣ. Блестящеочищенной палочкой цинка олово осаждается. Чтобы опредѣлить олово въ *вытяжкахъ*, ихъ растворяютъ, по Гагеру, въ 5 частяхъ воды или въ сильно разведенномъ спиртѣ съ небольшимъ количествомъ соляной кислоты и помещаютъ въ растворъ на полчаса цинковую палочку. Покрывающее послѣднюю олово сѣребрялаго цвѣта можетъ быть соскоблено и подвергнуто дальнѣйшему изслѣдованію на олово.

§ 379. О другихъ качествахъ олова и хлористаго олова можно сказать еще слѣдующее: *Металлическое олово*, серебристо-бѣлаго цвѣта, не такъ мягко, какъ свинецъ, удѣльного вѣса 7,29 и плавится при 228°—230° Ц. При очень высокой температурѣ оно летуче; при плавленіи на воздухѣ оно окисляется на поверхности въ бѣлую окись олова (*cinis stanni*). При блокальномъ жарѣ оно сгораетъ яркимъ пламенемъ точно также въ окись. Соляная кислота растворяетъ его на холоду медленно въ хлористое олово, въ теплѣ быстро; особенно легко, если оно приведено въ соприкосновеніе съ платиной. Разведенная сѣрная кислота растворяетъ мало; концентрированная растворяетъ его въ теплѣ, превращая въ сѣрниокислую закись олова. Разведенная азотная кислота даетъ растворъ азотнокислой закиси олова; концентрированная окисляетъ его, превращая въ нерастворимую окись олова. Концентрированный растворъ ѣдкаго кали и натра при кипяченіи медленно образуютъ оловянно-кислую соль. Производя испышку съ азотнокислыми солями, получаютъ также оловяннокислую соль. При обыкновенной температурѣ атмосферный воздухъ и сѣрнистый водородъ не вліяютъ на олово. Вода также мало измѣняетъ его. Если, исходя изъ этого, заключили, будто посуда изъ олова безопасна для приготовленія и сохраненія пищи, то слѣдуетъ противъ этого возразить: во 1-хъ, что даже и чистое олово не индифферентно, даже къ разведеннымъ органическимъ кислотамъ (уксусная, молочная и лимонная кислоты), какъ и къ солямъ въ родѣ хлористаго натрія, хлористаго аммонія; во 2-хъ, какъ выше уже было упомянуто, для приготовленія посуды, назначаемой для домашняго употребленія, берется не химически чистое олово, а большую частію сплавъ изъ олова со (приблизительно 18%) свинцомъ.

Въ новѣйшее время часто разбродился вопросъ, насколько подобные сплавы чувствительны къ химическимъ вліяніямъ. Мнѣ кажется величине, въ санитарно-полицейскомъ интересѣ, куда этотъ вопросъ и относится, сообщить результаты новѣйшихъ изслѣдованій.

Прежде всего слѣдуетъ упомянуть, что мнѣнія, державшіяся долгое время, будто свинецъ осаждается оловомъ ¹⁾ изъ водныхъ растворовъ своихъ солей въ металлическомъ видѣ, *ложно*. Опыты Плейшля ²⁾, произведенные по этому поводу, показали какъ разъ наоборотъ, что олово вполне осаждается свинцомъ изъ своихъ соляныхъ растворовъ. Этихъ послѣднихъ наблюденіемъ поколеблена въ тоже время и основательность увѣренія Пру ³⁾, по которому въ свинцово-оловянныхъ сплавахъ олово препятствуетъ растворенію свинца уксусною кислотою и проч. Что подобнаго вліянія на растворимость свинца не существуетъ, доказано прямыми опытами Вокелена и Плейшля, именно для сплавовъ различнѣйшихъ составовъ (отъ 3 до 75% свинца). Какъ на холоду, такъ и въ теплѣ, разведенная уксусная кислота, концентраціи продажнаго уксуса, растворяетъ свинецъ, и вообще тѣмъ болѣе, чѣмъ больше свинца находится въ сплавѣ.

Если, какъ я сказалъ, было доказано, что свинецъ осаждаетъ олово изъ его растворовъ, то могло съ другой стороны явиться предположеніе, не препятствуетъ ли, можетъ быть, свинецъ растворенію его. Однако, и это предположеніе оказалось невѣрнымъ. Вмѣстѣ съ свинцомъ, при вышеупомянутыхъ условіяхъ, переходить въ растворъ всегда и олово.

Сказанное объ оловянной посудѣ относится точно также и къ *луженой* мѣдной и желѣзной. Нѣсколько лѣтъ тому назадъ было уже указано на то, что въ оловѣ, идущемъ на эти производства, содержится часто очень много свинца (30%) и цинка (25%) ⁴⁾.

Выше было сказано, что сплавы олова и свинца отдаютъ вообще разведеннымъ кислотамъ тѣмъ болѣе послѣднихъ, чѣмъ большее количество его заключается въ нихъ. Это, однако-же, должно ограничить въ томъ смыслѣ, что сплавъ, наиболѣе бѣдный свинцомъ, не есть вмѣстѣ съ тѣмъ и наиболѣе неразбѣдаемый: кажется, будто существующія извѣстныя численныя отношенія, по которымъ приготовленный сплавъ особенно хорошо противустоятъ дѣйствию растворяющихъ агентовъ, сравнительно съ другими сплавами, болѣе или менѣе богатыми свинцомъ.

Можно на первый разъ сказать только, что нѣкоторые сплавы, по своей способности противостоять, относятся къ вышеупомянутымъ растворамъ солей болѣею частью также, какъ къ кислотамъ, и что растворимость въ растворахъ солей, наиболѣе важныхъ въ практикѣ, менѣе значительна, чѣмъ въ кислотахъ. Пока еще должно оставить нерѣшеннымъ, могутъ ли органическія вещества, содержащая дубильную кислоту, растворять олово, что утверждается одними и оспаривается другими.

¹⁾ См., между прочихъ, *Regnault-Strecker, Lehrbuch der Chemie*, 1858, т. 1, стр. 530.

²⁾ *Sitzungsb. d. Wien. Acad. d. Wissensch., Mathemat.-Naturwiss. Abtheil.*, т. 43, стр. 553.

³⁾ *Gehlen's Allgem. Journal f. Chemie*, т. 3, стр. 146.

⁴⁾ *Dingler's polytechn. Journal*, стр. 158.

Хлористое олово, въ соединеніи съ водою, встрѣчается въ торговлѣ и носить названіе оловянной соли. Оно представляетъ игольчатые кристаллы (моноклинноэдрическіе). При 100° теряетъ большую часть своей воды, при чемъ оно разлагается, что узнается по выдѣленію соляной кислоты. Съ небольшимъ количествомъ воды оно даетъ растворъ кислой реакціи; большее количество воды разлагаетъ его при выдѣленіи бѣлой хлорокиси олова. Водный растворъ его при стояніи на воздухѣ поглощаетъ постепенно кислородъ, причемъ образуется осадокъ хлорокиси. Отъ прибавленія небольшого количества соляной кислоты растворъ держится гораздо лучше. Что касается до отношенія хлористаго олова къ сѣроводороду и водороду *in statu nascenti*, а также къ свѣродистому камню и азотной кислотѣ, то о немъ было уже говорено. Точно также было говорено и объ его возстановляющей способности и о реакціяхъ на хлорную ртуть и хлористое золото и проч. Между остальными реакціями слѣдующія наиболее важны.

Бѣлое калѣ и натръ осаждаютъ бѣлый гидратъ, растворимый въ ихъ избыткѣ. Углекислыя щелочи, углекислый баритъ и амміакъ осаждаютъ также водную закись олова, которая, однако-же, нерастворима въ ихъ избыткѣ.

Желтая кровавая соль даетъ бѣлый, студенистый осадокъ.

Иодистый калий даетъ желтоватый, творожистый осадокъ, который вскорѣ краснѣетъ.

Синеродистый калий образуетъ бѣлый осадокъ, нерастворимый въ избыткѣ осаждающаго вещества.

Азотновиселое серебро осаждастъ хлористое серебро.

§ 380. *Количественное опредѣленіе олова* можетъ быть произведено такимъ образомъ. Олово, послѣ удаленія всѣхъ органическихъ веществъ вспышкою съ селитрою, освобождается отъ азотной кислоты, осаждается въ видѣ сѣрнистаго олова и осторожною подогрѣваніемъ, при доступѣ воздуха, въ фарфоровомъ тиглѣ, превращается въ окись олова. Остатокъ нагрѣвается сильнѣе, когда выдѣленіе сѣрнистой кислоты совершенно прекратилось, чтобы тѣмъ удалить могущую встрѣтиться сѣрную кислоту, смѣшивается съ углекислымъ амміакомъ и вновь нагрѣвается до улетучиванія послѣдняго. Полученный осадокъ окиси олова содержитъ въ 100 частяхъ 78,38 частей чистаго олова.

Другіе способы опредѣленія олова можно найти у Фрезеніуса въ его руководствѣ къ количественному анализу, которое я, разъ на всегда, рекомендую, какъ руководство при количественномъ опредѣленіи сюда относящихся веществъ.

Золото.

§ 381. Отравленія препаратами золота принадлежать къ рѣдкостямъ. Крайне непріятный вкусъ папчаше встрѣчающихся въ практикѣ соединеній золота, не говоря уже о другихъ виѣшнихъ

особенностях и высокой цѣнѣ, составляютъ причины, почему памѣренные отравленія врядъ ли когда-нибудь встрѣчались. Гораздо легче могутъ произойти случайныя отравленія, особенно съ тѣхъ поръ, какъ препараты золота стали употребляться, кромѣ рѣдкаго медицинскаго примѣненія (*aurum turgialicum natronatum*, ѣдкое тѣсто Landolfii), въ большомъ количествѣ въ фотографіи (*хлористое золото и двойная стрюватистокислая соль золота и натрія, золотая соль Фордо и Жели*); кромѣ того, гальваническій способъ золоченія помощію *двойныхъ синеродистыхъ соединений* все болѣе и болѣе вытѣсняетъ золоченіе черезъ огонь.

§ 382. *Объ отношеніи препаратовъ золота въ организмъ* собрани вообще неимѣли удовлетворительныя наблюденія. Хлористое золото и его двойныя соединенія могутъ быть причислены къ раздражающимъ ядамъ. Соединенія этого металла, какъ кажется, свертываютъ бѣлки; и есть вѣроятность, что существуютъ и бѣлковые соединенія золота. Извѣстно, что даже эпидермисъ очень быстро соединяется съ растворимыми соединеніями золота, которыя потомъ постепенно восстанавливаются; послѣднее узнается по наступающему краснобурому или фіолетовобурому окрашиванію, которое принимаетъ epidermis, смоченный золотымъ растворомъ. При внутреннемъ употребленіи хлористаго золота и также наблюдать у собакъ насыщенное бурокрасное окрашиваніе слизистой оболочки зѣва, пищевода и желудка. Мнѣ кажется, что при подозрѣваемомъ отравленіи соединеніями золота слѣдуетъ обращать вниманіе особенно на это окрашиваніе. Если открыто въ слизистыхъ оболочкахъ содержаніе значительнаго количества золота, то слѣдуетъ, сверхъ того, обратить вниманіе и на то, что довольно большія количества его могли быть удалены еще при жизни мочею. Уже по прошествіи нѣсколькихъ часовъ послѣ отравленія, въ которомъ смерть послѣдовала только чрезъ 2—3 дня, можно было открыть въ мочѣ золото по его реакціямъ. Относительно того, какъ дѣйствуетъ въ организмѣ золотая соль Фордо-Жели, сколько мнѣ извѣстно, не сдѣлано наблюденій. Точно также мало, мнѣ кажется, рѣшенъ вопросъ, всасывается ли Кассіевъ пурпуръ и слѣдуетъ ли его причислять къ ядамъ, не смотря на показанія прежнихъ авторовъ, какъ Шталъ и др. Въ жидкостяхъ, употребляемыхъ для гальваническаго золоченія,

сочетается дѣйствіе растворимыхъ солей золота съ дѣйствіемъ синеродистаго калия.

§ 383. Для открытія золота при подозрѣваемомъ отравленіи слѣдуетъ прежде всего разрушить сопровождающія его органическія соединенія хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой. Разрушеніе это должно быть производимо съ вышеуказанными предосторожностями. Всѣ соединенія золота переводятся при этомъ въ треххлористую соль, которая и растворяется. При кипяченіи воднаго раствора треххлористое золото не улетучивается; однако же, при сильномъ выпариваніи, оно разлагается и образуетъ однохлористое соединеніе. Точно также при вліяніи свѣта или въ присутствіи восстанавливающихъ веществъ растворъ (нейтральный) треххлористаго золота постепенно разлагается, при чемъ мѣстами образуются желтые, но болѣею частію бурные осадки. Какъ восстанавлиющія вещества могутъ при этихъ обстоятельствахъ служить органическія вещества, часто противустояща даже хлору.

§ 384. Не слишкомъ кислые растворы треххлористаго золота даютъ на холоду съ сѣрнистымъ водородомъ чернобурый осадокъ сѣрнистаго золота, которое растворимо въ сѣрнистомъ аммоніѣ, еще легче въ сѣрнистомъ калиѣ, но не въ амміакѣ; ѣдкое же кали только отчасти растворяетъ его. Изъ теплыхъ растворовъ треххлористаго золота осаждается сѣрнистое золото (соотвѣствующее закиси), изъ кипящихъ, по Лаво ¹⁾, — металлическое золото. Растворъ сѣрнистаго золота въ желтомъ сѣрнистомъ аммоніѣ разлагается цинкомъ, при чемъ цинкъ покрывается позолотой. Браунъ замѣтилъ, что капля раствора золота (1:24), опущенная въ 20 куб. сант. сѣрнистаго аммонія, даетъ, въ продолженіи 48 часовъ, ясно различаемое пятно золота на днѣ.

Осадокъ сѣрнистаго золота трудно растворимъ въ соляной кислотѣ, въ царской же водѣ легко. Растворъ, выпаренный на водяной банѣ, оставляетъ хлористое золото, которое, растворенное опять въ водѣ, и служитъ для производства слѣдующихъ реакцій:

1) Къ части раствора приливаютъ растворъ хлористаго олова, содержащаго небольшое количество хлорнаго — получается пур-

¹⁾ См. *Annal. de Chimie et de Phys.* (3), т. 30, стр. 355.

пуровокрасный, иногда фиолетовобурый или буровокрасный осадокъ, нерастворимый въ соляной кислотѣ.

2) Въ другую часть приливаютъ небольшое количество желѣзнаго купороса; жидкость, при проходящемъ свѣтѣ, отливаетъ буро-синимъ цвѣтомъ и выдѣляетъ бурый осадокъ восстановленнаго золота. Этотъ осадокъ, при сдавливаніи его клинкомъ ножа, получаетъ металлическій блескъ.

3) Третью часть смѣшиваютъ съ небольшимъ количествомъ раствора щавелевой кислоты; жидкость подогревается, причемъ она временно отливаетъ зеленымъ цвѣтомъ и выдѣляетъ желтые хлопья золота, а также осаждаетъ на стѣнкахъ сосуда блестящій золотой налетъ. Такой налетъ или осадокъ металлическаго золота можетъ быть представленъ, какъ *corpus delicti*.

4) Ёдкое кали осаждаетъ при нагреваніи буро-желтую окись золота. Ёдкій амміакъ—красноватое гремучее золото, которое, будучи высушено, взрывается отъ удара.

Если при обработкѣ хлорноватокислымъ кали и азотной кислотой образуется въ растворѣ самъ по себѣ бурый или желтый осадокъ, то его, конечно, можно растворить въ царской водкѣ, затѣмъ полученное хлористое золото освободить отъ избытка кислоты, растворить въ водѣ и употреблять для только-что описанныхъ опытовъ. Когда бываетъ желательнѣе избѣжать осажденія сѣрнистымъ водородомъ, я предлагаю жидкость, полученную послѣ обработки хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, выпарить до суха, прибавивъ къ ней немного щавелевой кислоты. Остатокъ нагревается до слабаго каленія въ фарфоровомъ тиглѣ, охлаждается и выщелачивается водой. Металлическое золото остается при этомъ нераствореннымъ. Его растворяютъ въ царской водкѣ и испытываютъ вышеуказанными реакціями. Для опредѣленія настоящей позолоты можно воспользоваться отношеніемъ хлористаго золота къ азотнокислому серебру. Они оба не даютъ на настоящихъ золотыхъ поверхностяхъ никакихъ пятенъ, на ненастоящей же позолотѣ они производятъ бурый или сѣрый пятна. Точно также двуххлористая сѣра не дѣйствуетъ на настоящее золото. (Гейэ).

§ 385. Для одновременнаго *количественнаго опредѣленія* слѣдуетъ взвѣшивать остатокъ металлическаго золота или, если подозрѣваютъ въ немъ присутствіе постороннихъ веществъ, осаж-

дать его изъ полученнаго хлористаго соединенія желѣзнымъ купоросомъ или щавелевой кислотой и уже затѣмъ взвѣшивать.

§ 386. Чтобы открыть золото въ жидкостяхъ, употребляемыхъ для гальваническаго золоченія, слѣдуетъ помнить, что присутствующія синеродистыя соединенія препятствуютъ полученію реакціи на золото. Поэтому ихъ нужно сначала разложить выпариваніемъ при прибавленіи сѣрной кислоты. Разложение должно производить въ такомъ мѣстѣ, гдѣ развивающаяся синильная кислота не можетъ причинить вреда. Нагрѣваніе продолжается такъ долго, пока еще слышится запахъ синильной кислоты. Въ большинствѣ случаевъ золото при этомъ восстанавливается, и все его количество выдѣляется въ мелкомъ металлическомъ видѣ. Если это не происходитъ само собою, то можно легко вызвать такое выдѣленіе прибавленіемъ къ жидкости нѣсколькихъ кристалликовъ щавелевой кислоты. Въ томъ случаѣ, когда при этомъ находится и серебро (какъ это въ большинствѣ случаевъ и бываетъ), оно выпадаетъ въ такомъ-же видѣ. Поэтому, для количественнаго опредѣленія золота, слѣдуетъ остатокъ обработать чистой азотной кислотой или концентрированной сѣрной ¹⁾ (въ теплѣ), чтобы удалить серебро; затѣмъ уже его взвѣшиваютъ.

Электролитическимъ путемъ, конечно, можно выдѣлять золото изъ растворовъ; если въ растворѣ есть и серебро, то оно выдѣляется вмѣстѣ съ золотомъ.

Остальныя свойства золота и его соединеній можно прочесть у Отто въ *Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie*, изд. 3-е, т. 2, отд. 3, стр. 882.

§ 387. Я не считаю нужнымъ говорить здѣсь о металлахъ *платиновой группы* ²⁾ и ихъ соединеніяхъ, такъ какъ они мало извѣстны публикѣ и отчасти едва ли могутъ быть ею добыты. Кромѣ того, ихъ аналитическія и токсикологическія особенности до сихъ поръ мало еще изслѣдованы. Это относится къ соединеніямъ вольфрама, молибдена, ванадія и титана.

¹⁾ См. *Spiller*, *Zeitschr. f. anal. Chemie*, т. 6, стр. 228.

²⁾ См. новую работу *Майансона* и *Бержере* о палладіи, въ которой говорится о распространеніи ея во всемъ тѣлѣ и о выдѣленіи съ желчью. Работа помѣщена въ *Journal d. Anat. et d. phys.*, 1873, стр. 389.

Ртуть.

§ 388. Послѣ мыньяка врядъ ли найдется другой металлъ, котораго соединенія давали бы такъ часто поводъ къ преднамѣреннымъ или случайнымъ отравленіямъ, какъ ртуть. Употребленіе довольно значительнаго количества ртутныхъ препаратовъ, какъ лѣкарствъ, примѣненіе громаднхъ массъ ртути и ея соединеній для техническихъ цѣлей, наконецъ, всѣмъ хорошо извѣстныя, вредныя особенности ея вполне объясняютъ только-что указанное обстоятельство.

§ 389. Кромѣ металлической ртути и ея сплавовъ (зеркальная амальгама, пломбы) для насъ важны еще: *двухлористая ртуть* (hydrargyrum muriaticum или chloratum corrosivum или mercurius corrosivus, hydrargyrum bichloratum, сулема, бѣлкае сулема и пр.), которая принадлежитъ къ наименѣе употребляемымъ и наиболѣе энергично дѣйствующимъ ртутнымъ препаратамъ, *однхлористая ртуть* (hydrargyrum muriaticum или chloratum mite, каломель), *окись ртути* (hydrargyrum oxydatum, hydrargyrum praecipitatum rubrum и пр.). Слѣдующія соединенія употребляются только, какъ лѣкарства: *черная Ганеманнова осадочная ртуть* (mercurius solubilis Hahnemanni), *бѣлая осадочная ртуть* (hydrargyrum amydato-bichloratum, mercurius praecipitatus albus), *однйодистая и двйодистая ртуть* (hydrargyrum jodatum rubrum и flavum), *синеродистая ртуть*, *азотинокислая окись и закись ртути* (также unguentum hydrargyri citrinum и пр.). Слѣдуетъ, наконецъ, упомянуть еще о *спристой ртутной киновари* и о *черной спристой ртутной киновари* (а также о hydrargyrum sulfurato-stibiatum), которыя по своей трудной растворимости, хотя и не могутъ быть названы ядами, однако, могутъ встрѣчаться при судебно-медицинскомъ изслѣдованіи. (Необходимо также обратить вниманіе и на анилиновые краски, приготовляемыя со ртутными солями). Очень ядовита, кажется, и гремучая ртуть, идущая на пистоны, особенно ртутный метилъ. Последнимъ соединеніемъ были произведены въ Англіи недавно 2 отравленія ¹⁾).

§ 390. Характеръ дѣйствія ртутныхъ препаратовъ на организмъ различенъ, судя по ихъ свойству, при чемъ особенное влія-

¹⁾ Wiener med. Wochenschr., 1866.

нѣ имѣетъ степень ихъ растворимости. Растворимая двухлористая ртуть, растворимыя азотнокислыя соли ртути, которыя, впрочемъ, съ хлористымъ натромъ превращаются въ дву- и однохлористую ртуть, а также и окись ртути, растворимая въ кислыхъ жидкостяхъ, и другія соли дѣйствуютъ довольно скоро, производя даже въ короткое время смерть. Принятіе же внутрь металлической ртути (*blue pills*, *hydrargyrum cum creta* и пр.), а также и ея наружное употребленіе (*unguentum hydrargyri cinereum*) требуетъ достаточно долгаго времени, по крайней мѣрѣ для нѣкоторыхъ лицъ, пока выкажется ея вредное вліяніе ¹⁾. Дурныя послѣдствія отъ каломеля, даже послѣ большихъ приѣмовъ, наступаютъ у большинства лицъ (особенно у дѣтей) довольно медленно. Нельзя отрицать, что эти вещества и при наружномъ употребленіи, по крайней мѣрѣ отчасти, всасываются. Форма, въ которой всасываніе происходитъ для всѣхъ солей, вѣроятно, одна и таже; однако, относительно этого вопроса не существуетъ исчерпывающихъ его фактовъ. Но весьма вѣроятно, что при всасываніи и вхожденіи ртутныхъ соединений въ кровь ²⁾ и т. д., весьма важную роль играютъ альбуминаты, а вѣроятно, вездѣ также и хлориды. Относительно сулемы и азотнокислыхъ солей ртути ³⁾ извѣстно, что онѣ свертываютъ бѣлки, и изъ ихъ бѣлковыхъ соединений нѣкоторыя уже приготовлены. При отравленіи именно этими послѣдними веществами получается всегда болѣе или менѣе глубокое измѣненіе слизистыхъ оболочекъ, бывшихъ съ ними въ непосредственномъ соприкосновеніи.

¹⁾ Жидкая ртуть дается, какъ извѣстно, иногда при заворотѣ кишекъ и проч. въ количествѣ нѣсколькихъ унцій и. по видимому, безъ дурныхъ послѣдствій.

²⁾ О дѣйствіи ртутныхъ препаратовъ на кровь см. между прочимъ, статью Полотнинова въ *Virchow's Archiv f. path. Anat.*, т. 31, стр. 35.

³⁾ Тардѣ, приводя случай Фовеля, говорятъ, что азотнокислая ртуть дѣйствуетъ, какъ азотная кислота; поэтому весьма прискорбно, что онъ не сообщаетъ о содержаніи избытка азотной кислоты въ его растворѣ. Извѣстно, что растворы азотнокислой окиси ртути не держатся хорошо безъ значительнаго избытка кислоты. Прочія отравленія азотнокислою ртутью, описанныя въ литературѣ, ясно указываютъ на дѣйствіе ртути. Если бы въ случаѣ Фовеля не находилось значительнаго избытка кислоты, то оно бы должно было тѣмъ болѣе проясниться, что жидкость была, кромѣ того, подвѣсена соляной кислотой; слѣдовательно, дѣло шло уже не объ азотнокисломъ, а о хлористомъ соединеніи ртути.

Чрезвычайно сильные боли в нижней части живота, сильная рвота слизистыми и кровавыми массами, за которую часто скоро следуют кровавые испражнения, суть первые симптомы этих изменений. При более медленном течении болезни точно также наблюдается воспаление слизистой оболочки рта, сильная саливація и проч. При вскрытии слизистая оболочка кишечника представляется сильно гиперэмированной и воспаленною (даже и при подкожном вырыскивании сулемы), часто гангренифицированную; слизистая оболочка дыхательных и мочевых путей также воспалена ¹⁾. Подобное же происходит и при употреблении окиси ртути и iodных соединений ее, с тою только разницею, что эти соли, по своей трудной растворимости в воде, действуют более на отдельные места кишечника, на места, с которыми они приходят в соприкосновение. То же можно вообще сказать и про каломель, разве только, что этот препарат навѣрное растворяется гораздо медленнее и труднее, и потому действие его только в редких случаях бывает такое сильное, какъ у предыдущаго. Но именно при этомъ препаратѣ мы наблюдаемъ тѣ явленія, которыя считаемъ за вторичныя, замѣчаемыя также при наружномъ и внутреннемъ употребленіи металлической ртути и ея другихъ трудно растворимыхъ соединений, за исключеніемъ сѣрныхъ. Появляется неприятный металлическій вкусъ, за которымъ вскорѣ следуютъ измѣненія въ полости рта, стояція въ связи съ меркуріальнымъ слюнотеченіемъ. При каломель увеличивается болѣею частию выдѣленіе желчи, и весьма вѣроятно, что существуетъ увеличенное отдѣленіе поджелудочной и околоушной желѣзы. Въ отдѣленной слюнѣ находится въ большинствѣ случаевъ ртуть (даже послѣ подкожнаго вырыскиванія сулемы—Зайковскій). Въ слюнѣ околоушной желѣзы она была открыта Бернацкимъ и. вѣроятно, содержится въ желчи и вышепозванныхъ органахъ, а также и въ отдѣленіяхъ кожи. Существуетъ нѣсколько наблюденій, что металлическая ртуть можетъ быть открыта въ костяхъ у лицъ, умер-

¹⁾ Если нѣмѣ безъ дальнѣйшаго сводить ядовитое дѣйствіе двухлористой ртути на химическія измѣненія, которыя происходятъ подъ вліяніемъ ртути на бѣлокъ, то нельзя, однако, отрицать, что къ двухлористой ртути, какъ и къ мышьяку, можно привыкнуть. (Опиолаги на востокѣ и проч.)

шихъ отъ хроническаго ртутнаго отравленія ¹⁾. Эти случаи говорятъ въ пользу принятія перехода ртутныхъ соединеній въ кровь. Измѣненія, которымъ подвергается при этомъ кровь, служили уже нѣсколько разъ предметомъ изслѣдованій, однако, не выяснены и до сихъ поръ вполне удовлетворительно ²⁾. Выдѣленіе небольшой части ртути можетъ быть открыто въ мочѣ ³⁾ (часто содержащей сахаръ), хотя навѣрное бѣльшая часть яда уносится въ видѣ сѣрнистой ртути съ испраженіями. Ридереръ далъ собакамъ въ продолженіи 31 дня 68 приемовъ каломеля, что составляло 2,789 грм. Послѣ ея смерти онъ получилъ изъ мозга, сердца, легкихъ, поджелудочной желѣзы, почекъ, печени и репс'а вмѣстѣ 0,0090 грм. сѣрнистой ртути; изъ печени 0,0140 грм., изъ мышцъ 0,0114 грм.; мочею было выдѣлено, въ продолженіи опыта, 0,0550 грм., испраженіями — 2,1175 грм. сѣрнистой ртути, что равняется 2,2403 грм. каломеля. Остатокъ былъ потерянъ рвотой; кромѣ того, не были изслѣдованы еще кожа, жиръ и кости. Болонка онъ скормилъ въ продолженіи 29 дней 1,709 грм. каломеля, даннаго въ 69 приемовъ. Испраженіями было выдѣлено количество ртути, соответствовавшее 1,1084 грм. каломеля; выдѣленная мочею соответствовала 0,0467 грм. каломеля; въ продолженіи слѣдующихъ 81 дня, во время которыхъ собака понемногу поправилась, было собрано 0,0563 грм., выдѣленныхъ испраженіями, и 0,004 грм., собранныхъ изъ мочи. Затѣмъ животное было убито и въ печени найдено 0,0026 грм., тогда какъ въ мышцахъ можно было открыть только слѣды ртути. Такимъ образомъ Ридереръ извлекъ опять 71% каломеля. Послѣ втираній сѣрой мази онъ точно также констатировалъ много разъ ртуть въ мочѣ людей. Въ слюнѣ собаки, подвергнутой въ продолженіи 17 дней ртутнымъ втираніямъ, онъ не открылъ ртути. Біассонъ говоритъ, что онъ находилъ ее въ слюнѣ. Майансонъ и Бержере оставляютъ это нерѣшеннымъ. Если, въ виду такихъ

¹⁾ *Hufeland Journ. f. pract. Heilk.*, т. 51, стр. 117; *Virchow's Arch. f. path. Anat.*, т. 18, стр. 364.

²⁾ См. *Volz*, *Phys.-chem. Untersuchungen*, München, 1857. *Repert. f. Pharm.*, т. 6, стр. 443, 447, 487, 492; также, *Riederer*, тамже, т. 17, стр. 257 и 272; *Blomberg* въ *Nägra ord on quicksilvrets absorption*, Helsingfors, 1867; *Jeannel*, *Journal de Pharmacie d'Anvers*, 1870, июнь, стр. 254.

³⁾ *Шнейдеръ* въ *Verh. d. Wiener. Acad. d. Wissensch. Mathem.-Naturwissensch. Abth.*, т. 40, стр. 239. *Зайковский* въ *Virch. Arch. f. path. Anat.*, 1866.

опытовъ, нѣкоторые писатели (Овербекъ, Бломбергъ и пр.) склопны допустить проникновеніе ртути въ кожу, то слѣдуетъ сказать, что другіе опровергаютъ это мнѣніе ¹⁾. Майансонъ и Бержере въ новой работѣ считаютъ доказаннымъ переходъ ртути въ кровь человѣка, какъ послѣ втиранія сѣрой мази, такъ и наружнаго употребленія сулемы. Они утверждаютъ, что только одна часть ртути выдѣляется скоро съ мочою и кишечными испражнениями ²⁾.

Въ соединеніяхъ іода, ціана ³⁾, а также въ введенныхъ въ употребленіе, какъ лѣкарства, мышьякъ содержащихъ препаратахъ ртути (*solutio Donovanii* и пр.), соединяется, конечно, болѣе или менѣе замѣтнымъ образомъ дѣйствіе ртути съ дѣйствіемъ сопровождающихъ ее веществъ.

Особенно важны также тѣ отравленія при которыхъ ртуть попадаетъ въ организмъ черезъ дыхательные органы. Здѣсь слѣдуетъ упомянуть о обкуриваніяхъ ртутными препаратами, особенно кнговарью, предпринимаемыхъ съ цѣлію излѣченія болѣзней. На сколько мало можно опасаться разстройства отравленій при внутреннемъ введеніи кнговари (или черной сѣрнистой ртути), на столько же можно ожидать дурныхъ послѣдствій при вышеупомянутомъ способѣ употребленія ихъ. Такъ какъ сѣрнистый соединеніи ртути разлагаются на воздухѣ на сѣрнистую кислоту и ртуть, и эта послѣдняя попадаетъ въ воздухоносныя пути въ формѣ паровъ, которые тамъ осаждаются болѣею частію въ чрезвычайно мелкораздробленномъ видѣ, то, конечно, можно ожидать всѣхъ явленій, слѣдующихъ за внутреннимъ и наружнымъ употребленіемъ ртути, и притомъ, вслѣдствіе большой чувствительности слизистой оболочки сказанныхъ органовъ, въ очень высокой степени. Если при такого рода отравленіи вкорѣ наступила бы смерть, то не напрасно стали-бы ис-

¹⁾ См. напр., *Риндфлейша* въ *Arch. f. Dermatol.*, т. 2, стр. 309 и *Нейманна* въ *Wien. med. Wochenschr.*, 1871, н^о 50—52.

²⁾ *Biacconi*, *Journal d. l'anat. et d. phys.*, т. 9, 1872, стр. 500. *Майансонъ* и *Бержере*, *ibid.*, т. 10, 1873, стр. 81.

³⁾ О разчитанномъ самоотравленіи синеродистой ртутью и бывшихъ при этомъ симптомахъ см. сообщеніе *Мога* въ *Arch. f. path. Anatomie*, т. 31, стр. 117. О ртути-ацетатидъ см. у *Толмачева* въ *Med. Chem. Unters.*, т. 2, стр. 279. Объ отравленіи бѣлой осадочной ртутью—у *Тайлера* въ *Guy's Hosp. Reports*, окт., 1860, стр. 483, и у *Грэма*, *Brit. med. Journal.*, апр., 1870.

каты въ воздухоносныхъ путяхъ металлическую ртуть. Мѣстами открыли бы ее сплывшіяся въ значительныя капельки, которыя во многихъ случаяхъ представились бы ядрышками бѣловатыхъ узелковъ, похожихъ на милиарные бугорки ¹⁾. Въ нѣкоторыхъ мѣстахъ наблюдается даже какъ бы опеченіе легочной ткани. При медленномъ теченіи болѣзни появляются и прочіе вторичныя припадки ртутнаго отравленія: слюнотеченіе и пр. Въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ нагрѣваются большія количества киновари съ другою цѣлюю, какъ, напр., при употребленіи свѣчей, окрашенныхъ киноварью, въ помѣщеніяхъ (почта и пр.), гдѣ употребляется большое количество сургуча, также наблюдается дурное вліяніе ртути на лицахъ, долго подвергающихся этимъ вліяніямъ ²⁾. Исходя изъ подобной-же точки зрѣнія, слѣдуетъ обсудить въ санитарно-полицейскомъ отношеніи и вопросъ о такихъ техническихъ учрежденіяхъ, въ которыхъ производится выдѣленіе благородныхъ металловъ золота и серебра съ помощію ртути (зеркальныя фабрики) ³⁾.

Слѣдуетъ упомянуть съ той-же точки зрѣнія, что ртуть летуча уже и при обыкновенной температурѣ ⁴⁾. Часто замѣчается, что у лицъ, живущихъ въ комнатахъ, въ которыхъ была пролита ртуть, оставшаяся потомъ въ щеляхъ пола, появляются болѣе или менѣе ясно выраженные признаки ртутнаго отравленія (рабочія комнаты механиковъ и пр.) Относительно паровъ въ помѣщеніяхъ, въ которыхъ пребываютъ пациенты, подвергающіеся меркуріальному лѣченію, и объ ихъ вліаніи см. мнѣніе Киршгесснера ⁵⁾.

¹⁾ См. Береншпрунга въ *Journal f. pract. Chemie*, т. 50, стр. 21.

²⁾ Именн тамъ, гдѣ расходуется большое количество сургуча, его употребляютъ низкаго сорта, подкрашенный сурикомъ; дурное вліяніе его поэтому не всегда должно быть приписано хроническому отравленію ртутью, а частью и свинцовымъ выхлѣпаніемъ.

³⁾ См. Овербека въ *Virchow's Arch. f. path. Anat.*, т. 22, стр. 419. Въ самомъ дѣлѣ невѣроятно большія количества ртути улетучиваются такимъ образомъ. Если принять ежегодную добычу ртути на землѣ за послѣдніе годы въ 61000 центнеровъ, — число навѣрное неслишкомъ большое, — то можно считать, что, по крайней мѣрѣ, 51000 центнеровъ изъ этого количества расходуется при извлеченіи золота и серебра и приготовленіи киновари.

⁴⁾ Диффузіи ртутныхъ паровъ см. въ *Journal de pharm. et de chimie*, 1872, т. 15, стр. 50 и *Comptes rendus*, т. 73, стр. 1356.

⁵⁾ *Arch. f. path. Anat.*, т. 32, стр. 149. Отравленіе ртутною мазью описалъ Лейблингъ въ *Wien. med. Wochenschr.*, 1869, 1-го дек.

§ 391. Изъ предъидущаго ясно, что при подозрѣваемомъ ртутномъ отравленіи химикъ долженъ обратить особенное вниманіе на рвоту, испражненія, мочу и слюну. При смертельномъ исходѣ слѣдуетъ изслѣдовать, кромѣ содержимаго и стѣнокъ кишечника, также печень, желчь, поджелудочную желѣзу, легкое и кровь (см., между прочимъ, прим. къ § 12, 3). Вышеупомянутые опыты Ридерера показываютъ, какъ долго могутъ держаться, особенно въ печени, небольшія количества ртути, относительно чего, впрочемъ, еще раньше были приведены доказательства Тардѣ и Руссена.

§ 392. Въ трупахъ, долгое время уже погребенныхъ, при дѣйствительно бывшемъ ртутномъ отравленіи, ядъ можетъ быть еще открытъ довольно вѣрно. Опасенія, что ртуть будто-бы могла впослѣдствіи случайно попасть въ трупъ, менѣе значительны здѣсь, чѣмъ при мышьякѣ. Мумификація трупа послѣ отравленія сулемою не было еще наблюдаемо.

§ 393. Для отдѣленія ртути отъ органическихъ веществъ можно прежде всего рекомендовать разрушеніе послѣднихъ хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой. Мы можемъ быть увѣрены, что такимъ образомъ будутъ растворены, по крайней мѣрѣ, тѣ соединенія ртути, которыя животный организмъ всосалъ. Даже свѣже-осажденная черная сѣрнистая ртуть растворима при подобныхъ обстоятельствахъ. Значительныя количества киновари могли бы отчасти противустоять обработкѣ; однако, они были бы открыты въ отфильтрованномъ остаткѣ уже по своему цвѣту. Мнѣ кажется, что это обстоятельство можетъ быть названо благопріятнымъ, въ виду наблюденія, что киноварь недовита. Впрочемъ, во многихъ опытахъ съ киноварью я получалъ все-таки такое количество ртути, что сѣрнистый водородъ окрашивалъ фильтратъ въ рѣзкій черный цвѣтъ и давалъ обильный черный осадокъ сѣрнистой ртути.

Выполненіе пріема съ хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой не требуетъ другихъ мѣръ предосторожности, кромѣ уже сообщенныхъ. Ртуть находится въ растворѣ въ видѣ двухлористой, и если опъ не слишкомъ концентрированъ, то она и при охлажденіи не осаждается (потому что двухлористая ртуть образуетъ съ имѣющимся хлористымъ калиемъ довольно легко растворимое двойное соединеніе). При необходимомъ подогрѣваніи

жидкости на водяной банѣ двухлористая ртуть врядъ ли улетучится, даже и при выпариваніи почти до-суха. Предложеніе извлекать изъ до-суха выпареннаго раствора двухлористую ртуть эвиромъ, не можетъ быть допущено, потому что она здѣсь находится не какъ чистая двухлористая ртуть, а въ видѣ двойныхъ соединеній съ хлористыми щелочами, которыя отдаютъ эвиру только часть двухлористой ртути. Въ этомъ я согласенъ съ Тардѣ и Руссеномъ. Нельзя также совѣтовать и извлеченія алко-големъ.

Если есть основаніе предполагать отравленіе іоднымъ соеди-неніемъ ртути, то разрушеніе объекта должно быть производи-мо въ ретортѣ. Іодъ въ видѣ хлористаго іода вмѣстѣ съ свобод-нымъ іодомъ, соляной кислотой, водой и проч. собирается въ охлажденномъ приѣмникѣ. Въ содержимомъ послѣдняго, нейтра-лизованномъ ѣдкимъ кали, можетъ быть открытъ іодъ въ формѣ іодноватокислаго кали, которое, послѣ выпариванія и послѣ-довательнаго каленія, превращается въ іодистый калий ¹⁾. (Даль-нѣйшее открытіе іода см. въ § 129).

Должно избѣгать тѣхъ изъ прежде описанныхъ способовъ раз-рушенія органическихъ веществъ, при которыхъ производится вспышка съ азотнокислыми и хлорноватокислыми солями, такъ какъ при этомъ разлагаются соединенія ртути, которая и улету-чивается ²⁾.

§ 394. Покончивъ разрушеніе хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, осаждаютъ въ жидкости ртуть сѣрнистымъ водородомъ въ видѣ черной сѣрнистой ртути. Прежде, чѣмъ об-разуется черный осадокъ, жидкость становится бѣлаго цвѣта, потомъ желтѣетъ (сульфохлориды), и только подъ конецъ появ-ляется черный осадокъ. По Шнейдеру, сѣрнистый водородъ оса-ждаетъ еще 0,02 грм. сулемы изъ 4000 к. сант. раствора, хотя и послѣ нѣкотораго стоянія. Ртутный осадокъ является ско-рѣе, пскели мышьяковый. Такъ какъ этотъ осадокъ смѣшанъ съ органическими веществами, то Ридереръ предлагаетъ раст-ворять его въ соляной кислотѣ съ небольшимъ количествомъ

¹⁾ Объ изслѣдованіи синеродистой ртути см. подробности при шанѣ.

²⁾ Относительно судебно-медицинскаго открытія ртути слѣдуетъ указать на статью Шнейдера въ Sitzungsber. der Mathem.-Naturwiss. Klasse der Wien. Acad. der Wissensch., т. 40, стр. 239.

хлорноватокислаго кали, діализировать и диффузатъ осадить вновь.

Осадокъ ртути должно хорошо промыть, чтобы совершенно очистить его отъ хлоридовъ маточнаго раствора. Въ такомъ видѣ онъ нерастворимъ ни въ ѣдкомъ, ни въ углекисломъ аммоніѣ (отдѣленіе отъ мышьяка). Въ сѣрнистомъ аммоніѣ, особенно въ темномъ и содержащемъ избытокъ сѣры, растворяются только слѣды его ¹⁾. (Отдѣленіе отъ сурьмы, олова, золота). Въ сѣрнистомъ калиѣ и натріѣ онъ растворимъ легче ²⁾. *Хорошо вымытый* осадокъ нерастворимъ въ азотной кислотѣ обыкновенной концентраціи, чѣмъ онъ и отличается отъ сѣристыхъ соединенийъ серебра, мѣди, свинца, висмута и кадмія. Концентрированная соляная кислота растворяетъ его при вынашиваніи, хотя трудно. Царская водка легко растворяетъ сѣристую ртуть.

§ 395. Растворъ осадка въ соляной кислотѣ или царской водкѣ вынашивается до-суха, и осадокъ снова растворяется въ водѣ съ одной или нѣсколькими каплями соляной кислоты (чтобы растворить основную сѣрноокислую окись ртути, буде таковая имѣется). Растворъ, помѣщенный въ Маршевъ аппаратъ, даетъ металлическую ртуть въ мелкораздробленномъ видѣ, но не летучія соединения ея и такимъ образомъ не даетъ повода къ смѣшенію съ мышьякомъ или сурьмой ³⁾. Растворъ двухлористой ртути можетъ быть употребленъ для слѣдующихъ *реакцій*:

1) Къ небольшому количеству его приливаютъ каплю хлористой записи олова. Въ началѣ появляется бѣлый осадокъ, который потомъ сѣрѣетъ отъ возстановленной ртути. Овербекъ ⁴⁾ могъ открыть ртуть еще при 40000-номъ разведеніи, а Шнейдеръ при 50000-номъ.

2) Въ небольшое количество его, которое не должно быть слишкомъ кисло, вносится блестящая мѣдная полоска, верхній конецъ которой обмотанъ вокругъ цинковой палочки. По про-

¹⁾ См. *Klaus* въ *Annal. d. Chemie und Pharmacie*, т. 129, стр. 210 и рефератъ *Frezeniusa* въ его *Zeitschr. f. anal. Chemie*, Jahrg. 3, стр. 139.

²⁾ Въ особенности, по Веберу, въ присутствіи углекислой щелочи.

³⁾ Та часть возстановленной въ Маршевомъ аппаратѣ ртути, которая была испытана на мышьякъ и сурьму, можетъ быть впоследствии отдѣлена отъ цинка отлучиваніемъ или осторожнымъ нагреваніемъ для давленія иголки.

⁴⁾ *Arch. d. Pharm.*, т. 109, стр. 9. *Virchow's Arch.*, I. c.

шествіи нѣкотораго времени мѣдъ покрывается бѣлымъ налетомъ. Высушивъ затѣмъ осторожно эту пластинку, ее нагреваютъ въ стеклянной трубкѣ, на стѣнкахъ которой осаждается при этомъ ртуть въ видѣ маленькихъ шариковъ (палетъ этотъ болѣею частью вespлошной). Эта трубочка съ ртутнымъ налетомъ, вмѣстѣ съ частію осадка отъ сѣрнистаго водорода, представляется, какъ *corpus delicti*. Осадокъ (рубрика I) отъ хлористаго олова можно тоже высушить и нагрѣть въ такой трубкѣ, при чемъ точно также долженъ получиться палетъ ртути. Накопецъ, подобный налетъ можно получить и прямо изъ осажденной, потомъ высушенной сѣрнистой ртути, нагрѣвая ее съ синеродистымъ калиемъ и содою. Разложеніе сѣрнистой ртути синеродистымъ калиемъ происходитъ вполнѣ ¹⁾. О различіи мышьяковаго и сурьмянаго налета отъ налета ртути можно къ преждесказанному прибавить еще слѣдующее:

При испареніи небольшого количества его не распространяется рѣзкаго запаха.

Нагрѣтая на воздухѣ, ртуть не окисляется, но улетучивается въ формѣ паровъ чистой ртути.

Растворъ хлорноватистокислаго натра не дѣйствуетъ при отсутствіи свободной кислоты на ртуть.

Сѣроводородный газъ превращаетъ палетъ только съ поверхности въ *черную сѣрнистую* ртуть, сѣрнистый же аммоній—вполнѣ.

Пары іода преграшають его въ кристалличную двуіодистую ртуть, которая желтѣетъ при нагрѣваніи, а при охлажденіи становится опять красною. Этотъ опытъ производится въ небольшой стеклянной трубкѣ (см. § 360—опредѣленіе мышьяковистой кислоты), въ которой предварительно возстапавлиють какое-нибудь соединеніе ртути; затѣмъ опускають туда кусочекъ іода или каплю іодной настойки и нагрѣвають такъ, чтобы пары послѣднiаго проходили бы надъ налетомъ ртути, сидящимъ на стѣнкахъ трубочки. Если же полученное іодистое соединеніе остается и по охлажденіи желтаго цвѣта, то небольшимъ сотрясеніемъ (трениемъ деревянной палочкою) можно перевести его въ красную модификацію.

Налетъ ртути растворяется въ разведенной азотной кислотѣ

¹⁾ См. H. Rose въ Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 2, стр. 2.

сначала въ азотнокислую закись ртути, которая только при болѣе продолжительномъ дѣйствіи избытка концентрированной кислоты превращается въ соль окиси. Растворы даютъ съ сѣроводородомъ, *прибавленнымъ въ избытокъ*, не желтый и не оранжевый, а черный осадокъ.

3) Клединскій, Шнейдеръ, Ландереръ ¹⁾ и др. употребляютъ Смитсоновскую цѣбу вмѣсто пріема, указанного подъ 2. Золотая проволока обвивается спирально оловянною полоскою (листовое олово; Г. Роле беретъ вмѣсто листового олова желѣзную проволоку) и вносится въ слабоподкисленную жидкость. Ртуть осаждается частью на оловѣ (желѣзѣ), частью на золотѣ и вносѣ дѣйствию отдѣляется отъ нихъ, какъ выше было писано, нагреваніемъ. Еще лучше, чѣмъ золото и олово, дѣйствуютъ, по увѣренію Фанъ-деръ-Брокка ²⁾ и Ландерера, платина съ оловомъ. Ртуть, по словамъ перваго, осаждается и здѣсь на обоихъ металлахъ. Овербекъ получалъ при употребленіи Смитсоновской цѣпки реакцію на ртуть еще при 48000 разведеніи. Майансонъ и Бержере употребляли при изслѣдованіи мочи и т. п. платину и желѣзо. Проволока, покрытая ртутью, промывается, помѣщается на короткое время въ хлорный газъ и потомъ протягивается по влажной бумагѣ, пропитанной іодистымъ калиемъ. Образующаяся красная черта исчезаетъ при избыткѣ іодистаго калия. Чувствительность этой реакціи граничитъ при разведеніи 1 : 100000 до 1 : 150000.

Если осталось еще нѣсколько отъ *раствора двухлористой ртути*, то можно продолжать и слѣдующія реакціи, которыя, однако, далеко не такъ точны, какъ предыдущія.

4) Часть раствора отъ прибавленія фѣдкаго кали должна давать желтый осадокъ окиси ртути, весьма мало растворимый въ осаждающемъ средствѣ.

5) Часть раствора дастъ съ іодистымъ калиемъ красный осадокъ *двуіодистой ртути*, растворимый въ избыткѣ іодистаго калия въ безцвѣтный растворъ.

¹⁾ Zeitschr. d. allgem. oesterreich. Apoth.-Vereins, Jahrg. 2, стр. 91.

²⁾ Journ. f. pract. Chemie, т. 86, стр. 245. *Фанъ-деръ-Брокъ* (l. c.) не сомнѣетъ, то согласенъ съ Шнейдеромъ относительно объясненія этого процесса. См. объ этомъ Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. I, стр. 512.

6) Часть раствора даетъ съ ѣдкимъ амміакомъ бѣлый осадокъ амидно-ртутной соли.

§ 396. Въ томъ случаѣ, когда ожидаютъ найти очень незначительныя количества ртути, не слѣдуетъ осаждать сѣрнистымъ водородомъ, а жидкость, полученную послѣ обработки хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, прямо подвергать электролізу. Находящійся въ растворѣ хлористый калий приноситъ, по опытамъ Гитторфа ¹⁾, ту пользу, что образуетъ съ двухлористою ртутью двойное соединеніе, которое представляетъ электрическому току гораздо менѣе сопротивленія, чѣмъ простая соль ртути. Шнейдеръ получалъ, при употребленіи баттарей Сми изъ 6 элементовъ, — при чемъ анодомъ служила платиновая пластинка, длиною въ 4 и шириною въ 1 сант., а катодомъ золотая проволока въ 1 мм. толщиною, утолщавшаяся колбовидно внизу до 2 мм., малѣйшія количества ртути, которые вообще могутъ быть открыты (0,005 грм. сулемы въ 1500 к. с. жидкости въ продолженіи 36 часовъ). Никкимъ образомъ не слѣдуетъ довольствоваться посеребреннымъ состояніемъ катода или тѣмъ, что при позднѣйшемъ нагреваніи въ стеклянной трубкѣ появляются капельки ртути ²⁾; но слѣдуетъ убѣдиться, что онѣ даютъ вышеописанныя (см. рубрики 2 и 3 въ § 395) реакціи съ парами іода.

§ 397. Открывъ такимъ образомъ присутствіе ртути, слѣдуетъ задать себѣ дальнѣйшій вопросъ, *должно ли приписать отравленіе, въ самомъ дѣлѣ, ей*. Этотъ вопросъ только въ рѣдкихъ случаяхъ можетъ быть рѣшенъ химикомъ, потому что, если бы и удалось выдѣлить описаннымъ способомъ двухлористую ртуть въ такомъ количествѣ, что оно навѣрное вызвало бы смерть, то всё-таки еще остается рѣшить вопросъ, попалъ ли ядъ въ самомъ дѣлѣ въ видѣ двухлористой ртути, или въ видѣ подобно вліяющаго препарата, или же въ формѣ соединенія, дѣйствующаго слабѣе. Эти вопросы могутъ быть рѣшены химикомъ только тогда, когда ему удалось отдѣлить ртуть изъ объекта несомненно механическимъ путемъ. Это скорѣе всего удастся при кадомелѣ, сѣрнистой ртути, іодистой ртути и, можетъ быть, при

¹⁾ Poggendorff's Annal, т. 106, стр. 344.

²⁾ См. также Фойта, Phys.-chem. Untersuch., 1857, стр. 86.

металлической ртути. Во всякомъ случаѣ, при рѣшеніи этихъ вопросовъ, главная задача предоставляется медику, который черпаетъ свои доказательства изъ теченія болѣзни, а главнымъ образомъ изъ данныхъ вскрытія.

§ 398. Относительно качествъ ртути и ея соединений, на сколько о нихъ не было еще говорено, можно сказать слѣдующее:

Металлическая ртуть рѣзко отличается своимъ серебристоблѣднымъ цвѣтомъ, металлическомъ блескомъ, жидкимъ состояніемъ при обыкновенной температурѣ и легкостію, съ которою она улетучивается (при 360°C .) въ видѣ безцвѣтныхъ паровъ. Должно сознаться, что если ртуть нѣсколько ниже ея точки кипѣнія стремится образовать на счетъ кислорода воздуха окись ртути, однако, это стремленіе существуетъ только въ небольшихъ границахъ известныхъ точекъ температуры, за предѣлами которыхъ вверхъ и внизъ ртуть остается въ металлическомъ видѣ¹⁾. Окись ртути, какъ извѣстно, разлагается при точкѣ кипѣнія послѣдней на свои составныя части. Удѣльный вѣсъ жидкой ртути равенъ 13,596. При -40° ртуть замерзаетъ.

Со многими металлами ртуть даетъ сплавы (амальгамы), которые, при достаточно высокой температурѣ, освобождаютъ ее вновь; многіе изъ нихъ получили очень важное значеніе въ технику (амальгама съ оловомъ—для зеркалъ; амальгама съ золотомъ—для золоченія и, какъ пломба, для зубовъ; амальгамы съ кадміемъ, оловомъ, мѣдью, серебромъ и проч. употребляются также, какъ зубная пломба²⁾).

Вода, содержащая и не содержащая воздуха, не оказываетъ никакого вліянія на ртуть. Соляная кислота, даже кипящая, не дѣйствуетъ на нее; точно также и разведенная сѣрная. Концентрированная сѣрная кислота превращаетъ ее, при выдѣленіи сѣрнистой кислоты, въ сѣрнокислую соль закиси или окиси. Разведенная азотная кислота растворяетъ ее, превращая въ азотнокислую закись ртути, которая, при нагреваніи съ избыткомъ концентрированной азотной кислоты, переходитъ въ соль окиси. Хлоръ, въ избытокъ, образуетъ двухлористую ртуть; при избыткѣ же ртути—однохлористую. Растворъ ѣдкихъ щелочей не дѣйствуетъ на ртуть.

¹⁾ Сѣрая пленка, которая появляется на ртути при продолжительномъ соприкосновеніи ея съ воздухомъ обыкновенной температуры, образуется болѣею частью пассивное тогда, когда къ ней примѣшаны посторонніе металлы (свинецъ, висмутъ и пр.)

²⁾ Можно отицать отрицательно на вопросъ, опасны ли эти пломбы для здоровья или нѣтъ, потому что 1) онѣ содержатъ очень незначительное количество ртути и 2) послѣдняя представляетъ въ нихъ сравнительно небольшую поверхность; слѣдовательно, въ данный срокъ времени воспринимается невзмѣрно малое количество ртути, которая, кромѣ того, отъ соприкосновенія съ посторонними металлами, становится способною болѣе противустоять растворяющимъ агентамъ (по крайней мѣрѣ, при оловѣ и кадмій). Однако, можно предположить случай, когда при судебномъ изслѣдованіи открыта ртуть и будетъ поставленъ вопросъ, не происходитъ ли послѣдняя отъ проглоченной пломбы. Въ такомъ случаѣ требуется представить и другія составныя части пломбы.

Въ растворахъ *азотнокислой закиси ртути* (и др. солей закиси ртути) получается отъ:

Бѣлаго кали и натра, бѣдой извести и барита—черный осадокъ закиси ртути.

Бѣлаго амміака—точно также черный осадокъ (*mercurius solubilis Nahpshanni*).

Углекислаго кали и натра—желтый, скоро чернѣющій, осадокъ.

Растворимые фосфаты и хлориды (также соляная кислота)—образуютъ бѣлые осадки. Осадокъ, получаемый отъ хлоридовъ (каломель), совершенно нерастворимъ въ водѣ, аморфнаго вида и нерастворимъ въ амміакѣ. Эта реакція появляется еще при 80000-разведеніи.

Желтая кровяная соль даетъ бѣлый студенистый осадокъ.

Отъ іодистаго кали получается желтозеленый осадокъ.

Хромокислое кали производитъ краснобурый осадокъ, который отъ кипяченія съ разведенной азотной кислотой становится яркочернымъ.

Сѣроводородъ и сѣрный аммоній образуютъ черные осадки, очень мало растворимые въ послѣдней жидкости.

Хлористое олово осаждаетъ сначала, какъ и всѣ растворимые хлориды—каломель, постепенно восстанавливающійся въ ртуть.

Мѣдь, внесенная въ растворъ, покрывается сѣрымъ налетомъ металлической ртути (см. § 358 о «способѣ Рейнша» и § 395. 2. Во многихъ случаяхъ не слѣдуетъ производить съ самаго начала осажденіе ртути мѣдью въ вытяжкѣ данного объекта, полученной одной соляной кислотой. Я вполне согласенъ съ Ганеманномъ, что соляная кислота, сама по себѣ, не растворяетъ всей ртути, связанной съ органическими веществами, и я тоже того убѣжденія, что находящіеся въ растворѣ органическія вещества могутъ препятствовать осажденію ртути.)

Всѣ соединенія закиси ртути, при нагреваніи въ сухомъ видѣ съ синеродистымъ калиемъ въ стеклянной трубкѣ, образуютъ налетъ ртути. (При нагреваніи съ содою или известью эти соединенія даютъ ту же реакцію).

Азотнокислая окись ртути и другія растворимыя *соединенія окиси* (двуххлористая ртуть и пр.) даютъ, кромѣ упомянутыхъ въ § 395, реакцій, еще слѣдующія:

Отъ углекислыхъ или двууглекислыхъ щелочей образуется красно-бурый осадокъ. (Въ растворахъ двуххлористой ртути двууглекислыя щелочи образуютъ бѣлый осадокъ; въ растворахъ синеродистой ртути онъ не появляется вовсе.)

Бѣкій амміакъ и углекислый аммоній даютъ бѣлый осадокъ (*hydrargyrum praecipitatum album*). (Въ растворахъ синеродистой ртути осадка не появляется).

Растворимые фосфаты и щавелевая кислота даютъ бѣлые осадки (въ растворѣ двуххлористой ртути они не получаются).

Соляная кислота и хлориды не даютъ осадка.

Желтая кровяная соль вызываетъ появленіе бѣлаго студенистаго осадка, который скоро синѣетъ.

Красная кровяная соль вызываетъ появленіе желтаго осадка (въ растворѣ двуххлористой ртути онъ не образуется).

Хромокислое кали даетъ красный осадокъ.

Мѣдь и хлористое олово дѣйствуютъ также, какъ и въ закиси (т. е., хлористое олово осаждаетъ сначала бѣлыя однохлористыя соединенія, а потомъ ртуть).

Къ свнеродистому калию соли окиси относятся подобно солямъ закиси. При нагреваніи съ свнеродистымъ калиемъ, сѣрнистая и іодистая ртуть вполне возстаиваются. При нагреваніи съ содой или известью этого не бываетъ.

Въ механическихъ смѣсяхъ, въ которыхъ ртуть находится въ мелко раздробленномъ видѣ (*unguentum hydragurgi cinereum*, *blue pills*) она открывается подъ микроскопомъ по своей шарообразной формѣ.

Окись ртути является въ двухъ видахъ, въ красномъ видѣ (*hydragyrum oxydatum* или *praecipitatum rubrum*), который добывается сухимъ путемъ, и желтомъ—получасомъ осажденіемъ. Оба вида, хотя и очень трудно растворимы въ водѣ, однако-же, всё-таки растворимы. При нагреваніи они темнѣютъ, но при охлажденіи принимаютъ опять свою первоначальную окраску. Высокій жаръ разлагаетъ окись ртути на ртуть и кислородъ; свѣтъ также отчасти разлагаетъ ее (особенно скоро желтый видъ); къ различнымъ растворяющимъ средствамъ оба вида относятся различно. Желтая окись растворяется въ болѣе широкій кислотъ гораздо легче, чѣмъ красная. Особенно странно является ея легкая растворимость въ разведенной фосфорной, уксусной и др. кислотахъ. Щавелевая кислота тотчасъ превращаетъ желтую окись въ бѣлую щавелевую соль; красная окись ею не измѣняется. Алкогольный растворъ двухлористой ртути даетъ, при нагреваніи съ желтой окисью ртути, черную хлоровую ртуть; съ красною окисью растворъ не даетъ ея.

Закись ртути есть соединеніе чернаго цвѣта, которое отъ дѣйствія свѣта и теплоты легко переходитъ въ окись и металлическую ртуть. Черная осадочная ртуть Галеманна выделяетъ, при нагреваніи, амміакъ.

Сѣрнистая ртуть встрѣчается въ кристаллическомъ видѣ, какъ киноварь (ромбоэдри, чаще же лучистые кристаллы), которая обладаетъ красиво-краснымъ цвѣтомъ и сильною способностію противустоять растворяющимъ агентамъ. Кроме того, существуетъ еще другой, аморфный, черный видъ этого соединенія, который обладаетъ нѣсколько меншею способностію противустоять растворенію ⁴⁾. Красный видъ, при нагреваніи безъ доступа воздуха, улетучивается безъ измѣненія, принявъ предварительно почти черный цвѣтъ. Черный же видъ сѣрнистой ртути, нагрѣтый при подобныхъ условіяхъ, точно также улетучивается, но, охладившись потомъ, принимаетъ кристаллическую форму. При нагреваніи на воздухѣ, оба вида разлагаются на ртуть и сѣрнистую кислоту: свнеродистый калий, какъ уже сказано, позстановляетъ ихъ вполне. Лучшимъ растворяющимъ веществомъ для обоихъ сѣрнистыхъ соединеній служить царская водка, въ которой черная легче растворяется, нежели красная. Въ растворѣ появляется сѣрная кислота. Сѣрнистый натръ растворяетъ также оба вида сѣрнистой ртути. Киноварь въ смѣси съ двойною солью азотнокислаго серебра и амміака тотчасъ чернѣетъ, что можетъ служить для отличія ея отъ другихъ красныхъ минеральныхъ красокъ. О другихъ реакціяхъ сѣрнистой ртути было говорено уже раньше (§ 394).

⁴⁾ Такъ называемая черная сѣрнистая ртуть, употребляемая въ медицинѣ, готовится растираніемъ ртути съ избыткомъ сѣрнаго цвѣта; поэтому въ ней можно открыть избытокъ сѣры. Препаратъ можно разсматривать, какъ шарики сѣрнаго цвѣта, покрытые съ поверхности слоемъ сѣрнистой ртути. *Hydragyrum stibiato-sulfuratum* есть механическая смѣсь трехсѣрнистой сурьмы и этой оффициальной сѣрнистой ртути.

Одноклористая ртуть (каломель) встрѣчается также въ двухъ различныхъ видахъ: въ кристаллическомъ (ромбическія призмы) и въ аморфномъ. Оба вида бѣлаго или свѣтложелтоватаго цвѣта; кристаллическая форма оставляетъ на бумагѣ желтоватую полосу. Въ водѣ и алкоголь они нерастворимы. Въ жару улетучиваются безцвѣтными парамп, безъ измѣненія, *не плавясь предварительно*. Подъ вліяніемъ свѣта оба вида постепенно восстанавливаются. Они восстанавливаются также отъ синеродистаго калия, соды, извести и пр. Въ разведенныхъ кислотахъ одноклористая ртуть трудно растворима; концентрированная кипящая соляная кислота, а также концентрированная сѣрная и азотная кислоты растворяютъ ее; соляная только отчасти, выделяя при этомъ ртуть. Полученные растворы содержатъ соединенія аналогичныя окиси. Цѣ-которые растворы солей со временемъ разлагаютъ ее подобнымъ-же образомъ (даже поваренная соль); хлоръ превращаетъ одноклористую ртуть въ растворимую двухлористую; іодъ и бромъ дѣйствуютъ такимъ-же образомъ, образуя соединенія, соотвѣтствующія окиси. Растворы ѣдкихъ и углекислыхъ щелочей, известковая и баритовая вода превращаютъ ее въ черную закись ртути. Амміакъ образуетъ съ нею двойную соль: черную нерастворимую хлористую амміако-ртуть.

Двухлористая ртуть (сулема) есть безцвѣтное кристаллическое тѣло (ромбическія призмы); на бумагѣ она оставляетъ безцвѣтную полосу; плавится около 265° Ц., при 293° кипитъ и возгорается, не измѣняясь. Вода (теплая гораздо легче, чѣмъ холодная), алкоголь и эфиръ растворяютъ ее. Присутствіе хлористаго аммонія и хлористыхъ щелочей способствуютъ ея растворенію въ водѣ (потому, что образуются двойныя хлористыя соли). При выпариваніи водныхъ растворовъ улетучиваются только слѣды ея. Такіе растворы реагируютъ кисло и при продолжительномъ стояніи на свѣту разлагаются на одноклористую ртуть, соляную кислоту и кислородъ. Вслѣдствіе ея свойства задерживать гниеніе сулема прибавляется въ чернила, что никомъ образомъ не заслуживаетъ похвалы. Железнодорожные шпалы, пропитанные растворомъ сулемы и въслѣдствіи употребляемые вмѣсто дровъ, приносили уже нѣсколько разъ вредъ. Азотнокисрое серебро разлагаетъ растворъ двухлористой ртути, выделяя хлористое серебро. Прочія реакція этого раствора вытекаютъ изъ преждесказаннаго. Смотра по приготовленію *hydrargyrum praecipitatum album*, фармакопей имѣетъ нѣсколько различныхъ свойства. Различаютъ препаратъ, плавящійся въ теплѣ и неплавящійся. Оба, впрочемъ, трудно растворимы въ водѣ и постепенно ею разлагаются. При нагрѣваніи они отчасти разлагаются, образуя, между прочимъ, и пары амміака. Присутствіе амміака въ этомъ препаратѣ можетъ быть еще вѣрѣ доказано, если его нагрѣваютъ съ ѣдкимъ кали или известью, причемъ улетучивается ртуть. Бѣлая осадочная ртуть растворима въ кислотахъ (соляной и азотной). Растворы ѣдкаго кали и натра не превращаютъ ее въ чистую окись, а осаждаютъ желтое тѣло, въ которомъ заключается еще половина азота и водорода.

Азотнокислая закись ртути кристаллизуется въ безцвѣтныхъ моноклинно-вѣрческихъ кристаллахъ. Въ водѣ она растворяется не совсѣмъ легко; въ водномъ растворѣ переходитъ постепенно въ окись. Разведенный водный растворъ ея даетъ осадокъ основной соли.

Азотнокислая окись ртути кристаллизуется въ ромбическихъ таблицахъ; растворяется въ небольшомъ количествѣ воды, но при разведеніи раствора

даетъ осадокъ желтой основной соли (особенно, если растворъ приготовленъ былъ изъ красной окиси ртути и соляной кислоты).

§399. *Количественное опредѣленіе ртути* производится такимъ образомъ, что ее превращаютъ или въ металлическую ртуть, или въ однохлористую, или въ сѣрнистую, и затѣмъ взвѣшиваютъ. Такое превращеніе можетъ быть произведено сухимъ и мокрымъ путемъ.

Способъ обработки сухимъ путемъ рѣдко примѣняется вслѣдствіе небольшихъ количествъ ртути, которыя встрѣчаются при занимающихъ насъ изслѣдованіяхъ. Относительно этого способа я отсылаю къ сообщеніямъ Эрдмана и Маршана ¹⁾, Кёнига ²⁾ и Розе ³⁾.

Для опредѣленія ртути мокрымъ путемъ служатъ растворы, которые подкисляются небольшимъ количествомъ соляной кислоты, но въ которыхъ не должно содержаться азотной кислоты. Растворы эти смѣшиваютъ съ достаточнымъ количествомъ раствореннаго хлористаго олова, кипятятъ непродолжительное время и охлаждаютъ. Полученный осадокъ промываютъ отстаиваніемъ, помѣщаютъ въ чашечку или фарфоровый тигель, нагреваютъ съ небольшимъ количествомъ соляной кислоты и хлористаго олова (въ случаѣ, если ртуть не слилась), и затѣмъ высушиваютъ, по возможности, осторожно между листами пропускной бумаги и надъ сѣрной кислотой, очень часто взвѣшивая, пока не замѣтится постоянства въ вѣсѣ.

Опредѣленіе въ формѣ однохлористой ртути можетъ быть произведено во всѣхъ растворахъ, содержащихъ соль закиси. Растворы, содержащіе окись, могутъ быть переведены въ содержащіе закись фосфористой кислотой ⁴⁾. Ртуть осаждаютъ соляною кислотой, такъ какъ присутствіе свободной кислоты не мѣшаетъ осажденію. Если имѣютъ растворы окиси (въ которыхъ, однако, не должно быть азотной кислоты), то ихъ оставляютъ стоять на холоду или въ умѣренной теплотѣ въ продолженіи 12 часовъ съ фосфористой кислотой. Затѣмъ отфильтровываютъ однохлористую ртуть чрезъ предварительно взвѣшенную и высушенную

¹⁾ Journal f. pract. Chemie, т. 31, стр. 385.

²⁾ Тамже, т. 70, стр. 64.

³⁾ Poggendorff's Annal. d. Phys., т. 110, стр. 546.

⁴⁾ Poggendorff's Annal., т. 3, стр. 329. Для этого можно употреблять и несовсѣмъ чистую фосфористую кислоту; ее готовятъ изъ фосфора, оставляя его расплавляться на воздухѣ.

фильтру, сушатъ ее вмѣстѣ съ послѣдней при 100° Ц. и взвѣшиваютъ. 100 частей ея содержатъ 84,94 части ртути.

Опредѣленіе въ видѣ сѣрнистой ртути производится въ растворахъ солей окиси. Если одновременно имѣется соль закиси, то она переводится въ соединеніе, аналогичное окиси, прибавленіемъ небольшого количества хлорной воды. Въ жидкость пропускаютъ сѣрнистый водородъ до насыщенія, даютъ отстояться, фильтруютъ чрезъ высушенную и взвѣшенную фильтру, сушатъ осадокъ вмѣстѣ съ нею при 100° Ц. и взвѣшиваютъ. При предположеніи, что въ этомъ осадкѣ находятся примѣсь сѣры, небольшія количества ея удаляются сѣрнистымъ углеродомъ; большія же количества удаляются промываніемъ растворомъ сѣрноватистовислого натра ¹⁾. (См. также § 395, предложеніе Ридерера).

Объ объемномъ опредѣленіи ртути см. у Фрезениуса въ руководствѣ для количественнаго анализа (нѣмецкій текстъ), 5-е изданіе, стр. 265, у Мора, Руководство къ титрованному способу, 2-е изданіе, стр. 368, и, наконецъ, въ Zeitschr. f. anal. Chemie, годъ 2-й, стр. 381.

§ 400. Возможность осадить ртуть изъ кислыхъ растворовъ солей закиси въ формѣ однохлористой ртути, даетъ удобный случай отдѣлить ее отъ мышьяка, сурьмы и олова. Отдѣленіе отъ золота удается улетучиваніемъ металлической ртути.

Серебро.

§ 401. Случайныя отравленія соединеніями серебра, назначенными для лечебныхъ, косметическихъ или техническихъ цѣлей (фотографія, гальваническое серебреніе, чернила для мѣтки бѣлья), представляютъ намъ преимущественный матеріалъ для нашихъ изслѣдованій. Съ преступною цѣлію отравленія серебряные препараты употребляются довольно рѣдко. Здѣсь точно также удерживаетъ отъ отравленія противный металлическій вкусъ, который имѣютъ всѣ обыкновенно доступныя, соли серебра и преимущественно азотнокислое. Вообще отравленія серебромъ рѣдко были точно наблюдаемы. Между препаратами этого металла, которые заслуживаютъ особеннаго вниманія, стоитъ на первомъ планѣ *азотнокислая окись серебра* (адскій камень, lapis

¹⁾ *Liese*, Journ. f. pract. Chemie, т. 77, стр. 73.

infernalis, argentum nitricum). Для окраски волосъ часто употребляется растворъ двойной соли: азотнокислой окиси серебра и амміака, а для гальваническаго серебрянія—двойное соединеніе синеродистаго серебра съ синеродистымъ калиемъ (аргентинъ имѣетъ такой-же составъ).

§ 402. Серебро отличается *большимъ сродствомъ* съ одной стороны къ *хлору*, а съ другой къ *бѣлкамъ* ¹⁾. Далѣе, оно сходно съ золотомъ въ томъ, что имѣетъ наклонность являться въ металлическомъ видѣ; благодаря этому, соединенія его, при дѣйствіи свѣта легко возстаиваются и дѣлаются источникомъ образованія свободныхъ кислотъ и, что важнѣе всего, активнаго кислорода. Кромѣ наклонности серебра соединяться съ хлоромъ, достойно также вниманія и его сильное сродство къ сѣрѣ. Какъ хлористое, такъ и сѣрнистое, соединенія его растворимы очень трудно въ водѣ и разведенныхъ кислотахъ. Хлористое серебро растворяется въ присутствіи другихъ растворимыхъ хлоридовъ, особенно хлористыхъ щелочей (хлористый натрій), легче, потому что при этомъ образуются двойныя соли. Оно растворимо также и въ жидкостяхъ, содержащихъ свободный амміакъ. Вопросъ о томъ, растворяется ли въ организмѣ металлическое, а также и сѣрнистое серебро, остается еще нерѣшеннымъ. Хлористое и іодистое серебро растворяются въ организмѣ,—вѣроятно, при посредствѣ хлоридовъ, бѣлковъ и амміака; частію же, можетъ быть, они превращаются въ сѣрнистое серебро и выдѣляются въ этомъ видѣ вонъ изъ тѣла. Сѣрое окрашиваніе, наблюдаемое на стѣнкахъ кишечника, послѣ употребленія серебра, приписывается сѣрнистому серебру. Въ синеродистомъ соединеніи его дѣйствіе серебра соотвѣствуетъ съ дѣйствіемъ ціана.

§ 403. Объ *измѣненіяхъ*, которыя происходятъ при отравленіи серебромъ, мы знаемъ мало. При внутреннемъ употребленіи довольно большихъ количествъ растворимыхъ солей серебра легко происходитъ рвота. Послѣ смертельнаго исхода отъ отравленія серебромъ можно ожидать, что слизистая оболочка желудка будетъ найдена существенно измѣненной и въ болѣе или менѣе

¹⁾ () Бѣлковыхъ соединеніяхъ серебра см. уже давно появившуюся работу Либеркюна въ Müller's Arch., 1848, стр. 283, также Эмерсона Ф. Рейнольдса въ Journal of the royal Dublin society, 1864, n° 21, стр. 249. (Извлеченіе въ Schmidt's Jahrb., т. 127, стр. 1).

выраженномъ воспалительномъ состояніи, смотря по продолжительности дѣйствія. Сѣрое окрашиваніе слизистыхъ оболочекъ оказывается преимущественно въ нижнихъ частяхъ кишечника. Мы не знаемъ, въ какомъ видѣ серебро переходитъ въ кровь, но, что этотъ переходъ, по крайней мѣрѣ одной части принятой соли, происходитъ, доказано Богословскимъ¹⁾, указавшимъ на возможность разложенія гемоглобина серебромъ. Намъ извѣстно о вліяніи его на печень и переходъ въ мочу только то, что Орфила младшій находилъ спустя много мѣсяцевъ серебро въ печени животныхъ, которымъ онъ давалъ внутрь азотнокислую соль его. Еще не доказано, происходитъ ли переходъ въ кровь солей серебра послѣ наружнаго употребленія значительныхъ количествъ ихъ. Во всякомъ случаѣ такой переходъ возможенъ только при употребленіи очень большихъ количествъ, такъ какъ эпидермисъ, кожа, мышцы и проч. удерживаютъ большія количества серебра въ видѣ нерастворимыхъ бѣлковыхъ соединений, которыя въ послѣдствіи удаляются изъ организма. О хроническихъ отравленіяхъ серебромъ слѣдуетъ замѣтить, что при нихъ постепенно (приблизительно послѣ 6-мѣсячнаго употребленія ляписа и принятія его въ количествѣ около 24 грм.) появляется особенное синее окрашиваніе кожи и слизистыхъ оболочекъ рта и зѣва, зависящее, вѣроятно, отъ отложившихся тамъ соединений серебра и не исчезающихъ даже по истеченіи многихъ лѣтъ.

§ 404. При *наружномъ употребленіи* ляписа происходятъ черныя окрашиванія кожи, которыя настолько характеристичны, что ихъ нельзя не узвать, какъ таковыя. Они отличаются отъ чернильных пятенъ тѣмъ, что разведенныя кислоты (сѣрная и пр.) не обезцвѣчиваютъ и не просвѣтляютъ ихъ. При смачиваніи же растворомъ синеродистаго калия или хлорноватистокислаго натра, пятна эти свѣтлѣютъ или исчезаютъ совсѣмъ²⁾. Отъ пятенъ типографскихъ чернилъ ихъ можно легко отличить тѣмъ, что послѣднія размягчаются отъ жира (миндальное масло и пр.) и отчасти стираются.

§ 405. Если случится судебному химику рѣшать вопросъ, окрашены ли волосы данной особы въ черный цвѣтъ солями се-

¹⁾ Archiv für pathol. Anat., т. 46, стр. 409.

²⁾ Этимъ обстоятельствомъ можно воспользоваться для опредѣленія ихъ на бѣльѣ.

ребра, то ему слѣдуетъ помнить, что на нихъ должно быть отложено серебро. Тогда нетрудно будетъ получить ясныя реакціи серебра изъ нѣпла нѣсколькихъ волосъ.

§ 406. Относительно выдѣленія соединений серебра изъ смѣсей съ органическими веществами слѣдуетъ замѣтить, что металлъ этотъ можетъ быть открытъ только тогда, когда разрушены бѣлковыя соединения. Кромѣ того, нужно обратить вниманіе на то, что хлористое серебро очень трудно растворяется, даже въ жидкостяхъ довольно кислыхъ. Мало мальски значительныя количества его растворимы только въ азотной кислотѣ обыкновенной концентраціи, да и тѣ осаждаются почти совершенно отъ разведенія водою. Такъ какъ въ смѣси съ органическими, въ особенности съ животными веществами, хлористый натрій или хлористый калий едва ли когда нибудь отсутствуютъ, то хлористое серебро все-таки образуется, хотя бы даже и удалось разрушить органическія соединенія азотной кислотою. Часть хлористаго серебра остается при этомъ съ самаго начала нерастворенною, другая же часть выпадаетъ при разведеніи водою.

При разрушеніи органическихъ веществъ (см. § 339, способъ I) хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой все зависитъ отъ количества серебра и отъ концентраціи соляной кислоты, перейдетъ ли полученное хлористое серебро въ растворъ все или только часть его. Такой растворъ часто выдѣляетъ при охлажденіи часть хлористаго серебра въ видѣ *бѣлаго аморфнаго осадка*, который измѣняется мало, пока находится въ соприкосновеніи съ жидкостью, изъ которой выдѣленъ, и только тогда, когда онъ отфильтрованъ и очищенъ промываніемъ, постепенно возстановляется на свѣту и становится темнѣе. При разведеніи водою эти растворы часто выдѣляютъ *бѣлый аморфный осадокъ*; однако, въ растворѣ остается еще въ большинствѣ случаевъ столько соли, что, какимъ бы образомъ ни производили выдѣленіе, сѣрнистый водородъ даетъ въ немъ черный осадокъ.

При вспышкѣ съ азотнокислыми солями (см. § 339, способъ XI), превращеніе серебра въ хлористую соль и отчасти въ азотнокислую соль или возстановленіе его въ металлъ (если былъ избытокъ ждкихъ щелочей) зависитъ отъ температуры смѣси.

Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ мы а priori не увѣрены, что найдется серебро, всегда желательно слѣдовать способу, которымъ подго-

товляются, по возможности, всѣ вещества группы для дальнѣйшаго изслѣдованія. Поэтому я совѣтовалъ бы первое разрушеніе органическихъ веществъ производить хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой. Это дѣлается по тому-же способу, который былъ описанъ выше, но только слѣдуетъ обратить особенное вниманіе на то: а) прозрачна ли жидкость, или не встрѣчаются ли въ ней нерастворимыя массы, похожія по виду на хлористое серебро, и б) не дастъ ли она, можетъ быть, при охлажденіи или разведеніи водой такого-же осадка. Поэтому, въ видахъ рѣшенія послѣдняго вопроса, слѣдуетъ жидкость, полученную послѣ обработки хлорноватокислымъ кали и соляною кислотой, фильтровать кипящею и, насколько возможно, концентрированной и только послѣ фильтрованія можно ее охладить и разбавить.

Предположимъ, что съ самаго пачала осталась нерастворимая часть объекта, которую отфильтровываютъ съ остатками органическихъ веществъ. Въ такомъ случаѣ ее слѣдуетъ хорошенько промыть, прибавить къ ней углекислаго кали или натра, смѣшать съ азотнокислою солью, высушить и произвести вспышку въ фарфоровомъ тиглѣ. Для этого можно также употребить и азотнокислый аммоній. Остатокъ послѣ вспышки слѣдуетъ продолжительное время нагревать на паяльномъ столѣ, а затѣмъ, охладивъ, извлечь водою. При достаточно сильномъ нагреваніи и съ избыткомъ углекислыхъ щелочей должно получиться серебро въ металлическомъ видѣ. Его отдѣляютъ промываніемъ отъ постороннихъ веществъ и растворяютъ въ азотной кислотѣ для дальнѣйшаго изслѣдованія. Промытыя водою вещества слѣдуетъ подвергнуть еще далѣе изслѣдованію, не содержатся ли въ нихъ неразложенныя серебряныя соли. Если при обработкѣ остатка серебра азотною кислотой получится нерастворенная часть, то ее также слѣдуетъ испытать на хлористое серебро.

Если послѣ разведенія или охлажденія горяче-профильтрованной жидкости, полученной при обработкѣ хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, изъ нея осѣдаетъ осадокъ, то его точно также слѣдуетъ отфильтровать и промыть (спустя 12—24 часа). Этотъ осадокъ есть хлористое серебро въ томъ случаѣ, если только вообще серебро находилось. Обработавъ его еще влажнымъ очень разведеннымъ растворомъ ѣдкаго кали или натра, его нагреваютъ съ муравьино-кислымъ натромъ, вслѣдствіе чего

онъ переходитъ въ металлическое серебро. Возстановленное серебро хорошо промывается, растворяется точно также въ азотной кислотѣ и идетъ для сравнительныхъ реакцій на серебро. Возстановленіе хлористаго серебра можно еще производить и инымъ способомъ, а именно его разводятъ водой, приливаютъ небольшое количество сѣрной кислоты и помѣщаютъ затѣмъ въ него кусочекъ цинка (еще лучше, магнія). (Хлористое серебро можетъ быть, впрочемъ, высушено и сплавлено). Послѣ возстановленія избытокъ цинка удаляется разведенной сѣрной кислотой, а чистое мелкое серебро промывается водою.

§ 407. Если хлористое серебро не осѣло въ видѣ осадка при охлажденіи или разведеніи жидкости, или если оно при этомъ не вполне выдѣлилось, то жидкость насыщаютъ сѣрнистымъ водородомъ. Выдѣляющемся *черному осадку* сѣрнистаго серебра даютъ осѣсть, отфильтровываютъ и хорошенько промываютъ. Онъ нерастворимъ въ амміакѣ, сѣрпистомъ аммоніѣ, сѣрпистыхъ щелочахъ и слегка разведенной соляной кислотѣ; но при нагреваніи съ азотною кислотою обыкновенной концентраціи онъ растворяется въ азотнокислую окись серебра.

§ 408. *Растворы азотнокислой окиси серебра*, приготовленные тѣмъ или другимъ способомъ, освобождаются выпариваніемъ отъ избытка кислоты. Остатокъ (нейтральной реакціи) опять растворяется въ водѣ и употребляется для слѣдующихъ *реакцій*:

1) Бѣдкій амміакъ даетъ бурый осадокъ, легко растворимый въ избыткѣ его.

2) Соляная кислота и растворимые хлориды осаждаютъ бѣлый творожистый осадокъ хлористаго серебра, легко растворимый въ бѣдомъ амміакѣ, синеродистомъ калиѣ ¹⁾ и сѣрповатокислымъ натрѣ. Осадокъ становится отъ свѣта фіолетовымъ. При нагреваніи онъ плавится, но при накаливаніи не разлагается. При нагреваніи съ водою, углемъ и др. возстановляющими веществами онъ возстановляется въ металлъ. При кипя-

¹⁾ Растворъ его въ синеродистомъ калиѣ можно подвергнуть электролізу: положительнымъ полюсомъ служить кусочекъ графита (изъ карандаша), отрицательнымъ — мѣдная проволока. На этой послѣдней осаждается серебро въ видѣ металлическаго осадка. Для возбужденія гальваническаго тока достаточно употребить одинъ Данилевскій элементъ. Серебряный налетъ, какъ выше сказано, не долженъ улетучиваться при нагреваніи Nickles Jahresber. f. d. Chemie, 1862, стр. 610.

ченіи еще влажнаго, свѣжеосажденнаго хлористаго серебра съ растворомъ ѣдкаго кали и винограднымъ сахаромъ или муравьинокислымъ натромъ серебро возстановляется. Бромистый калий образуетъ желтовато-бѣлый осадокъ; іодистый калий желтоватый осадокъ.

3) Листовая мѣдь покрывается въ растворѣ азотнокислаго серебра бѣловатымъ палетомъ металлическаго серебра, который не улетучивается. Желѣзо, цинкъ, магній осаждаютъ металлическое серебро; точно также сѣрнокислая закись желѣза, сѣрнистая кислота и другія возстановлюющія тѣла. Майансонъ и Бержере основываютъ на этомъ приѣмѣ открытіе серебра въ мочѣ и проч. Они опускаютъ въ нее на нѣкоторое время цинковую или магниевую палочку, обвитую платиновою проволокою. Осѣвшее на платинѣ серебро они превращаютъ хлорнымъ газомъ въ двухлористое серебро или парами азотной кислоты въ азотнокислое. Затѣмъ придавливаютъ его къ пропускной бумагѣ, смоченной водою или разведеннымъ амміакомъ, и обнаруживаютъ присутствіе серебра растворомъ фосфора въ углеродѣ или пирогаллусовой кислоты, или нечистымъ водородомъ (свѣтильный газъ). Предѣлы чувствительности реакціи — 1:200000. Подобнымъ же образомъ сказанные авторы опредѣляли золото, палладій, свинецъ, висмутъ и мѣдь.

4) Сѣрнистый водородъ и сѣрнистый аммоній осаждаютъ черное сѣрнистое серебро, которое, будучи высушено при накаливании съ синеродистымъ калиемъ возстановляетъ серебро. Такъ какъ это послѣднее, при употребляемыхъ температурахъ (даже въ струѣ водорода), не улетучивается, то поэтому не образуется и налета, который могъ бы быть смѣшанъ съ мышьякомъ, сурьмой или ртутью. Отъ сѣрнистыхъ осадковъ олова и золота сѣрнистое серебро отличается своею нерастворимостію въ сѣрнистомъ аммоніѣ.

При достаточномъ количествѣ матеріала можно продѣлать еще слѣдующія реакціи:

5) Растворы ѣдкаго кали и натра даютъ въ растворахъ серебра бурый осадокъ окиси его; осадокъ нерастворимъ въ избыткѣ взятыхъ щелочей.

6) Углекислыя щелочи осаждаютъ бѣлую углекислую окись серебра, легко растворимую въ азотной кислотѣ.

7) Углекислый амміакъ даетъ бѣлый осадокъ, растворимый въ избыткѣ его.

8) Фосфорнокислый натръ даетъ желтый осадокъ, растворимый въ азотной кислотѣ и амміакѣ.

9) Отъ желтой кровяной соли получается бѣлый осадокъ.

10) Отъ красной кровяной соли получается красно-бурый осадокъ.

11) Синеродистый калий образуетъ бѣлый творожистый осадокъ, растворимый въ избыткѣ его въ безцвѣтный растворъ.

12) Отъ хромокислаго калия появляется краснобурый осадокъ, растворимый въ азотной кислотѣ и ѣдкомъ амміакѣ.

13) Изъ разведеннаго амміачнаго раствора серебра альдегидъ осаждаетъ постепенно серебрянное зеркало. Такое зеркало, если оно получено, можетъ быть представлено, какъ *corpus delicti*.

§ 409. Трудно рѣшить химическимъ путемъ вопросъ, въ какой *формѣ* попало серебро въ *испытываемыя вещества*, если не удалось доказать кислоту или другое кислотное вещество, съ которымъ оно было соединено (азотная кислота, ціанъ, іодъ и пр.). Если оно открыто въ видѣ хлористаго серебра, то всегда слѣдуетъ спросить себя, образовалось ли послѣднее уже въ смѣси, или же попало въ нее въ такомъ видѣ. При отравленіяхъ со смертельнымъ исходомъ отвѣтъ на этотъ вопросъ получится изъ данныхъ вскрытія. Зная, что хлористое серебро растворяется медленно и только въ частяхъ кишечника, лежащихъ ниже желудка, кромѣ того, что растворимыя и въ особенности въ растворѣ находящіяся соединенія серебра дѣйствуютъ на слизистую оболочку первыхъ путей (полость рта, пищеводъ, желудокъ), по которой онѣ проходятъ, можно, конечно, по мѣсту нахожденія пораженной слизистой оболочки судить и о видѣ употребленнаго соединенія. Не должно оставлять безъ вниманія вопроса о томъ, не было ли найденное серебро проглочено въ видѣ монеты, такъ какъ въ этомъ случаѣ не можетъ быть и рѣчи объ отравленіи серебромъ.

Въ *трупахъ* серебро открывается спустя долгое время.

§ 410. *Металлическое серебро* отличается своимъ сильнымъ металлическимъ блескомъ и почти бѣлымъ цвѣтомъ. Оно кристаллизуется въ правильной системѣ (при выдѣленіи электролитическимъ путемъ оно кристаллизуется гексакисоктаэдрами). Удѣльный вѣсъ его среднимъ числомъ равенъ 10,50. При 1010° Ц. оно плавится, при еще болѣе высокой температурѣ оно немного летуче, при охлажденіи замѣчается трескъ и разбрасываніе металла отъ выдѣленія поглощеннаго кислорода.

Азотнокислая окись серебра кристаллизуется въ безцвѣтныхъ ромбическихъ таблицахъ безъ воды и по составу поэтому вполне сходна съ такъ называемымъ *argentum nitricum fusum*. Въ водѣ она растворима очень легко (почти въ равныхъ частяхъ). Растворъ имѣетъ чрезвычайно непріятный металлическій вкусъ; онъ скоро разлагается, особенно при дѣйствіи свѣта, образуя чернѣйшій осадокъ. При лагтвваніи азотнокислосе серебро разлагается и, особенно въ присутствіи угля или органическихъ веществъ, даетъ сильную вспышку.

§ 411. *Количественное опредѣленіе серебра* можно производить взвѣшиваніемъ его въ видѣ сѣрнистаго или хлористаго серебра.

Въ обоихъ случаяхъ серебро сначала нужно осадить или какъ металлическое серебро, или какъ его сѣрнистое соединеніе, затѣмъ растворить въ азотной кислотѣ, растворъ выпарить и растворенный вновь въ водѣ остатокъ обрабатывать далѣе.

Для опредѣленія въ видѣ сѣрнистаго серебра въ полученный растворъ пропускаютъ сѣрнистый водородъ; осадокъ, по возможности, быстро фильтруютъ сквозь предварительно взвѣшенную фильтру и обрабатываютъ его, когда предполагаютъ въ немъ присутствіе свободной сѣры, растворомъ сѣрнистоокислаго натра ¹⁾. Сѣрнистое серебро высушивается вмѣстѣ съ фильтромъ при 100°, затѣмъ взвѣшивается. 100 частей его содержатъ 87,07 серебра.

Въ видѣ хлористаго серебра серебро осаждается соляной кислотой изъ подкисленнаго вновь азотной кислотой раствора. Осадку даютъ отстояться въ темномъ мѣстѣ, въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ, и затѣмъ фильтруютъ сквозь предварительно взвѣшенную фильтру. Этотъ осадокъ можно сушить при 110° Ц. и затѣмъ взвѣсить ²⁾. Впрочемъ, хлористое серебро можно также собрать съ фильтры, фильтру сжечь, золу вмѣстѣ съ хлористымъ серебромъ прокалить въ тиглѣ и взвѣсить; 100 частей хлористаго серебра содержатъ 75,28 частей серебра.

Свинецъ.

§ 412. Острыя отравленія свинцомъ по причинѣ значительныхъ количествъ яда, необходимыхъ для этого, и крайне непріятнаго вкуса его растворимыхъ соединеній принадлежать къ рѣдкостямъ; напротивъ, хроническія отравленія очень часты. При

¹⁾ См. *Лёзе*, I. с.

²⁾ См. *Витштейна* въ *Zeitschr. f. anal. Chemie*, годъ 2, стр. 137.

этомъ слѣдуетъ напомнить, что свинецъ употребляется очень часто въ технику и далеко не такъ хорошо противустоитъ физическимъ и химическимъ вліяніямъ, какъ это прежде думали. Въ литейныхъ, стеклянныхъ и тому подобныхъ заводахъ, гдѣ работаютъ со свинцомъ, улетучиваются далеко не малые количества его, частью въ видѣ паровъ, частью въ видѣ свинцовой пыли, которая особенно вредна для здоровья рабочихъ (сурькомъ окрашенный сургучъ, восковыя свѣчи и пр.). Въ красильныхъ и переплетныхъ заведеніяхъ часто встрѣчаются заболѣванія отъ пыли свинцовыхъ препаратовъ ¹⁾. При разборѣ дѣйствія химическихъ веществъ на свинецъ, необходимо упомянуть о дѣйствіи воды на металлическій свинецъ. Правда, вода, свободная отъ воздуха и растворенныхъ твердыхъ веществъ, не производитъ замѣтнаго вліянія на свинецъ, но не слѣдуетъ, однако, отрицать, что вода, употребляемая въ нашихъ кухняхъ и содержащая воздухъ и большее или меньшее количество растворенныхъ органическихъ и неорганическихъ веществъ, можетъ растворять относительно значительныя количества его. Свинцовые водопроводы и резервуары уже во многихъ мѣстахъ оказались нецѣлесообразными и вредными для здоровья ²⁾.

¹⁾ См. напр., Ашамбо въ *Journal d. chimie méd.*, 1870, май, стр. 220.

²⁾ Литература по этому поводу очень обширна и содержитъ нѣсколько противорѣчій въ некоторыхъ показаніяхъ. Я указываю преимущественно на слѣдующія работы: Христизонъ, *A treatise of poisons*, Единбургъ, 1843, стр. 315. — *Handwörterbuch f. die Chemie*, Свинецъ. — *Chemisch-technische Mittheilungen Лавенера*, 1851 — 56. — *Грэхъ-Оммо*, II, отдѣленіе III (3-е изд., стр. 312). — *Кальверъ* въ *Dingler's Polyt. Journal*, 1862. — *Керстинга* въ *Correspondenzblatt des Rigaer naturwissensch. Vereins*, 1863. — *М. Немменкофера* въ *Pharm. Zeitschr. f. Russland*, годъ 4, стр. 42. — *Келлеръ* въ *Zeitschr. f. gesammte Naturw.*, 1868, т. 31, стр. 316. — *Наппенгеймъ*, *Die bleiernen Utensilien f. das Hausgebrauchswasser*, Берлинъ, 1868 — (чрезвычайно основательная работа объ обстоятельствахъ, при которыхъ растворяется свинецъ). — *Равелье*, *Empoisonnement des eaux potables par le plomb*, Парижъ, 1870. Дантю. — *Транъ* въ *Сѣверной Почтѣ*, 1864. Наблюденія, собранныя до Наппенгейма, могутъ быть резюмированы въ слѣдующихъ общихъ словахъ. Вода растворяетъ тѣмъ болѣе свинца, чѣмъ менѣе она содержитъ солей (особенно углекислыхъ) и чѣмъ болѣе газовъ, въ особенности свободной углекислоты. Растворенныя органическія вещества, кажется, могутъ обуславливать большія или меньшія отклоненія отъ этого правила. Тамъ, гдѣ существуетъ жесткая и притомъ бѣдная воздухомъ вода, свинцовый водопроводъ не причинитъ вреда, но свинцовый резервуаръ не останется безъ послѣдствій, такъ какъ нѣмъ обуславливается доступъ воздуха и, следовательно,

Примѣненіе листового олова, для обертки шоколада нюха-

поглощеніе его. Постепенно осаждающійся въ свинцовыхъ трубахъ слой изъ основныхъ углекислыхъ солей защищаетъ до известной степени подъ нимъ лежащій металлъ отъ дѣйствія воды. Но не должно забывать, что онъ можетъ *отслаиваться и быть азавишеннымъ въ водѣ.*

Наблюденія, собранныя Нанпентеймомъ, суть слѣдующія. Вполнѣ чистая вода, не содержащая кислорода, совершенно не дѣйствуетъ на свинецъ; точно также и вода, въ которой растворенъ только одинъ сѣрнистый водородъ. При дѣйствіи *воды, содержащей кислородъ*, но не содержащей никакихъ другихъ веществъ, она покрываетъ свинецъ слоемъ окиси и сама растворяетъ гидратъ окиси его. Количество образовавшейся окиси зависитъ отъ поверхности свинца, содержанія кислорода въ водѣ и отъ большей или меньшей возможности для послѣдней почерпнуть опять изъ воздуха утраченный ею кислородъ. *Вода, отъ прибавленія небольшихъ количествъ подкаго кали, барита или извести,* дѣйствуетъ энергично на свинецъ; поверхность его остается блестящею, и жидкость растворяетъ двойное соединеніе окиси свинца съ являющимися основаніями. Вода, содержащая небольшое количество *соляной кислоты*, дѣйствуетъ на свинецъ при доступѣ воздуха. Хлористый свинецъ, покрывающій поверхность металла, прозраченъ; *сѣрная кислота* дѣйствуетъ подобнымъ-же образомъ, но образуемое ею сѣрнокислосое соединеніе непрозрачно и потому поверхность свинца дѣлается матовою. Въ водѣ, *содержащей углекислоту*, металлъ при тѣхъ-же условіяхъ дѣлается сѣрымъ и матовымъ, и въ ней появляются обильные бѣлые осадки; сама же вода растворяетъ ихъ мало. Вода, *содержащая небольшое количество углекислоты*, образуетъ въ открытыхъ сосудахъ рядомъ съ окисью и гидратомъ окиси свинца еще основную углекислую окись его. Вмѣстѣ съ этимъ наблюдается образованіе азотистой кислоты, вѣроятно въ видѣ амміачной соли. Тоже самое наблюдается въ тѣхъ случаяхъ, когда свинецъ подвергается прямому дѣйствію воздуха, напр., на свинцовыхъ крышахъ и проч. Слон, образующіеся на свинцѣ блестяще бѣлаго цвѣта, легко трескаются, если отъ времени до времени они смачиваются водою и опять высушиваются. Если они тонки, то вода растворяетъ подъ ними значительное количество свинца (новое образованіе гидрата окиси). Если же они толсты, то свинецъ часто не растворяется въ продолженіи многихъ дней. Свинецъ отъ дѣйствія смеси изъ одинаковыхъ объемовъ *воды, содержащей воздухъ, и воды, насыщенной углекислотою*, становится спустя 8—14 дней въ закрытыхъ сосудахъ сѣраго цвѣта, покрывается слоемъ средней соли углекислаго свинца, которая отчасти растворяется въ водѣ (1:20000 — 30000); при недостаткѣ же углекислоты вода растворяетъ гидратъ окиси. Въ присутствіи *металлическаго жельза* вода въ послѣднемъ случаѣ растворяетъ вмѣстѣ съ свинцомъ и его, но оно впоследствии, какъ кажется, вполнѣ выделяется. Нанпентеймъ замѣтилъ, что, при дѣйствіи *воды, содержащей воздухъ и органическія вещества* (тростниковый сахаръ, винный спиртъ, мочевицу, солины, средней реакціи экскременты, растворимыя вещества хвойныхъ деревьевъ и проч.), окисленія ими собственно не производилось; напротивъ, нѣкоторые даже препятствовали ему. Кромѣ того, нѣкоторые изъ этихъ веществъ могутъ подвергаться химическимъ измѣненіямъ, продукты которыхъ не остаются безъ влияния на теченіе процесса. *Воздухъ, содержащій растворы двууглекислыхъ солей* дѣйствуютъ подобно водѣ, содержащей угле-

тельного табаку ¹⁾, и вообще пищевых средств не достаточно сухих или таких, которые притягивают влагу, точно также давала повод къ несприятнымъ случайностямъ. Тоже

кислоту. Растворъ приблизительно 120 млрм. двууглекислаго натра въ литрѣ воды препятствуетъ растворенію свинца. Тоже самое производитъ растворъ углекислой извести въ водѣ, содержащей углекислоту, даже въ присутствіи органическихъ веществъ, азотнокислаго амміака или хлористаго аммоніа. Концентрированные растворы стрихнокислыхъ натра, аммоніа, магnezіи и алюминія, а также хлористыхъ кальція, аммоніа и алюминія, затѣмъ азотнокислыхъ кали, аммоніа и магnezіи, уксуснокислаго натра и вѣпнокаменнокислаго кали растворяютъ свинецъ. Растворы въ концентраціи 1/2000 солей стрихнокислыхъ кали, аммоніа, извести и магnezіи, квасцовъ, хлористыхъ аммоніа, кальція и магнія, азотнокислыхъ кали, аммоніа, извести, стрихнина и бруцина и уксуснокислаго натра тоже растворяютъ свинецъ. Напротивъ, онъ не растворяется въ концентрированныхъ растворахъ хлористаго натрія, одно и двухромокислаго кали и фосфорнокислаго натра. Точно также онъ нерастворимъ въ растворахъ хлористаго и углекислаго натра въ 1/2000 разведеніи. Если среднія соли растворяются вѣдѣть съ кислотами или кислыми солями, то онѣ вліяютъ только послѣ того, какъ послѣднія окончили свое дѣйствіе.

Необходимые результаты, полученные нѣкоторыми наблюдателями, Пашенгеймъ объясняетъ отчасти тѣмъ, что онѣ работали съ нечистымъ свинцомъ, въ которомъ постороннія примѣси часто измѣняютъ реакцію нѣкоторыхъ тѣлъ, а отчасти тѣмъ, что свинецъ былъ нечистъ съ поверхности (небольшія количества жира и пр. оказываютъ очень большое вліаніе).

Между предложенными предохраняющими средствами Пашенгеймъ отвергаетъ выкадываніе каучукомъ или гуттаперчей, такъ какъ онѣ постепенно становятся ломкими; лаковое—такъ какъ оно оставляетъ просвѣты; покрываніе стрихнинымъ свинцомъ, потому что онъ отслапается и окисляется въ стрихниную соль; фильтрованіе свинцовъ уголь—потому что онъ поглощаетъ свинцовъ медленно и пропускаетъ медно взятшвенный гидратъ и проч.; осажденіе желѣзомъ—потому что это слишкомъ долго. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ онъ думаетъ, что можно рекомендовать покрываніе парафиномъ. Относительно предложенія по этому поводу, а также и заключеній, которыя авторъ выводитъ изъ своихъ опытовъ, я отсылаю къ оригиналу.

О вліаніи разведенныхъ растворовъ солей см. Мюира въ Chemical News, 1872, т. 25, стр. 292 и Arch. f. Pharm., 1873, т. 3 (3-4. R.), стр. 26.

Во всякомъ случаѣ окончательное рѣшеніе, опасна ли вода, доставляемая въ данномъ мѣстѣ свинцовыми трубами, или нѣтъ, можетъ быть произведено только на основаніи химическихъ и физиологическихъ опытовъ.

¹⁾ Флипперъ изслѣдовалъ нѣкоторое количество продажныхъ сортовъ нюхательнаго табаку и ихъ обертку. Изъ 10 фабрикъ 5 доставили табакъ, завернутый въ чистое листовое олово и онъ былъ свободенъ отъ свинца; двѣ фабрики разсылали его завернутымъ въ олово, содержащее свинецъ, а табакъ содержалъ этотъ послѣдній. Остальные три разсылали завернутымъ въ чистый свинецъ. Въ порціи, взятой изъ послѣдняго сорта, онъ нашелъ, что въ средній пачки, табакъ содержалъ 0,31% свинца, а непосредственно подъ оберткой 0,76% (Vierteljahrsh. f. gerichtl. Med., т. 9 (N. F.), стр. 175).

самое можно сказать и объ употребленіи свинцовой посуды при приготовленіи кушаній (пивные и винные насосы изъ свинца). Прежде уже (§ 379) былъ разобранъ вопросъ, опасна ли для здоровья и когда именно, оловянная посуда, приготовляемая изъ олова, содержащаго свинецъ. Здѣсь я хочу еще указать на употребленіе дробы для мытья бутылокъ,—способъ, употребляемый еще въ нѣкоторыхъ мѣстахъ. Дробь, какъ уже сказано, содержитъ рядомъ со свинцомъ значительное количество мышьяка. Но, не говоря уже объ этомъ, въ бутылкахъ, особенно винныхъ и пивныхъ (портерныхъ), самая форма ихъ даетъ возможность застрѣвать отдѣльными дробинкамъ на днѣ; послѣ того, какъ пиво и вино уже розлито, часть ихъ постепенно растворяется. И, а также и Гассенштейнъ, находили въ бутылкахъ привознаго изъ Англіи портера нѣсколько разъ дробинки, поверхность которыхъ указывала, что значительное количество первоначальной дробинки перешло уже въ жидкость ¹⁾. Слѣдуетъ также напомнить о примѣненіи свинцовыхъ препаратовъ (окиси свинца, сурика и пр.) при приготовленіи глазури для глиняной посуды. Свинецъ представляется въ ней въ формѣ силиката, непротивостоящаго ни водѣ, особенно содержащей воздухъ, ни дѣйствию разведенныхъ кислыхъ жидкостей ²⁾ (разведеннаго уксуса и пр.). Посуда, покрытая масляною краскою, содержащую свинцовыя бѣлила или сурикъ, не должна употребляться для кислыхъ жидкостей, употребляемыхъ въ послѣдствіи въ пищу ³⁾. (Кондитерскіе товары, облатки и пр., окрашенные свинцовыми красками (хромовая охра) и т. п. Визитныя карточки и мука, содержащая свинцовыя бѣлила или приготовленная на жерновахъ,

¹⁾ О случаѣ отравленія быковъ, приписанномъ случайному употребленію листовато свинца (обладки чая), сообщаетъ *Карпайтъ Эдинбургъ*, *Veter. Review*, 1863, стр. 481. Рефератъ помѣщенъ въ *Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Medic.*, 1863, т. 127, стр. 110.

²⁾ См. *Aerztl. Intelligenzbl. f. Bayern*, 1869. *Buchner's Repert. f. Pharm.*, т. 19, стр. 1. *Med. Centralblatt*, 1869, стр. 400.

³⁾ Случай отравленія нѣсколькихъ рабочихъ сидромъ, приготовленнымъ на испорченной мельницѣ и содержащимъ свинецъ, см. *Pharm. Journ. and Trans.*, т. 9, стр. 395. Отравленіе свинцомъ нѣсколькихъ лицъ, послѣ употребленія пива, бывшаго въ соприкосновеніи съ суриковой замазкой, см. у *Тейлора* въ *Lancet*, 1871, № 19. О случаѣ отравленія имбирнымъ пивомъ, которое охлаждалъ въ свинцовомъ корытѣ, см. у *Макъ Келлара* въ *Glasgow med. Journ.*, 1871, ноябрь, стр. 123.

въ которыхъ пространство между отдѣльными кусками выполнено свинцомъ; поддѣльное съ свинцовымъ сахаромъ вино). Наконецъ, нужно упомянуть и объ употребленіи свинца и его препаратовъ съ косметическою цѣлью, въ видѣ притираний и красокъ для волосъ, дававшихъ часто поводъ къ отравленіямъ ¹⁾. Гитцигъ видѣлъ у 7 лицъ заболѣваніе даже послѣ употребленія вонскихъ волосъ, окрашенныхъ свинцовыми соединеніями ²⁾.

§ 413. Кромѣ *металлическаго свинца*, *силикатовъ*, идущихъ для глазури и проч., *окиси свинца* (lythargyrum), *сурика* (minium), *свинцовыхъ бѣлъ* (основная углекислая окись свинца—cerussa), надо обратить вниманіе еще на слѣдующія соединенія свинца: *перекись свинца*, *сѣрнистый свинецъ*, *свинцовый сахаръ* (уксуснокислая окись свинца—plumbum aceticum), *хромовокислая окись свинца*. Изъ препаратовъ, употребляемыхъ, какъ лѣкарство, замѣчательны еще: *йодистый свинецъ*, *основная уксуснокислая окись свинца* (plumbum aceticum basicum, acetum plumbicum) и его соединенія—aqua Goulardii и пр., *фосфорнокислая* и *азотнокислая окись свинца* (emplastrum plumbicum). Изъ этихъ солей средняя и основная уксуснокислая окись свинца и азотнокислая растворимы въ водѣ.

§ 414. Въ дѣйствіи свинца и его препаратовъ нельзя не замѣтить сходства съ дѣйствіемъ серебра. Онъ также имѣетъ большое сродство къ бѣлкамъ и къ хлору, съ которымъ образуетъ трудно растворимую хлористую соль. (Впрочемъ, послѣдняя во всякомъ случаѣ легче растворима, чѣмъ хлористое серебро). Слѣдуетъ замѣтить, однако, что свинецъ легче окисляется, чѣмъ серебро, менѣе способенъ къ восстановленію; и его растворимыя соли, особенно азотнокислая, дѣйствуютъ менѣе сильно разъѣдающимъ образомъ, нежели соли серебра. Наконецъ, его сѣрнокислая соль гораздо труднѣе растворима, чѣмъ та же соль серебра, тогда какъ сѣрнистый свинецъ, по меньшей мѣрѣ, также противустоитъ растворяющимъ агентамъ, какъ и сѣрнистое серебро.

Окись свинца, сурикъ (который при обработываніи многими разведенными кислотами распадается на окись и перекись свинца),

¹⁾ См. Шотена въ Vichow's Arch., т. 18, стр. 177.

²⁾ Studien über Bleivergiftung, Берлинъ, 1868.

свинцовыя бѣлила, іодистый свинецъ и фосфорновислая окись свинца могутъ растворяться въ животномъ организмѣ. Нѣчто подобное можно сказать и о металлическомъ свинцѣ. Растворится ли въ тѣлѣ перекись свинца, еще сомнительно.

§ 415. Немного извѣстно относительно *формы, въ которой всасывается свинецъ въ организмъ*. Здѣсь также вѣроятно, что въ этомъ участвуютъ альбуминаты. При свинцовыхъ отравленіяхъ свинецъ былъ открытъ въ нервахъ, легкихъ, селезенкѣ, печени, почкахъ, мышцахъ, костяхъ и др. частяхъ тѣла. Кромѣ печени и костей, нельзя назвать ни одного органа изъ перечисленныхъ, который бы обладалъ особенною способностію воспринимать свинецъ. По наблюденіямъ Гуссерова, эти органы въ особенности способны воспринимать очень значительныя количества свинца, что не должно казаться удивительнымъ, такъ какъ извѣстна способность свинца замѣщать известіе въ ея соединеніяхъ. (Изоморфизмъ апатита и пироморфита, аррагонита и плумбокальцита—углекислаго свинца). Бѣлокъ содержащую и иногда иктеричною мочею наѣрное выдѣляется изъ тѣла часть свинца¹⁾; довольно значительное количество его уносится, вѣроятно, и твердыми экскрементами. Часть свинца находится въ исправленіяхъ въ видѣ сѣрнистаго соединенія. Выносятся ли онъ изъ тѣла слюною, желчью и др. отдѣленіями организма, еще не доказано.

§ 416. Немного извѣстно и о *патологическихъ измѣненіяхъ*, наблюдаемыхъ при свинцовомъ отравленіи. Въ острыхъ случаяхъ слизистая оболочка желудка и кишечника будетъ наѣрное поражена довольно сильно, хотя не въ такой степени, какъ при отравленіи серебромъ. Бѣлыя массы свинцоваго альбумината наводятся преимущественно на слизистую оболочку желудка. Для діагноза хроническаго отравленія свинцомъ могутъ быть важны: часто наступающая сухость слизистыхъ оболочекъ (и вслѣдствіе этого наблюдаемые запоры), вялая, иктерическая кожа, усиленное отдѣленіе слюны, дурной запахъ дыханія, втянутый животъ, колики, судороги (атральгія) и параличи, осо-

¹⁾ См. Гуссеровъ, I. с. Онъ открылъ присутствіе свинца въ мочѣ собаки, получавшей въ продолженіи 27 дней по 2 грм. сѣрнокислаго свинца ежедневно. Изслѣдованіе онъ производилъ по способу, имъ предложенному, о которомъ мы впоследствии поговоримъ. См., также, у Гейбеля.

бенно конечностей. Наконецъ, важны послѣ смерти и данныя вскрытія (катарральное состояніе кишечника, суженіе его въ нѣкоторыхъ мѣстахъ, желтоватое окрашиваніе и гипертрофія мозга, аспидно-сѣрое окрашиваніе края десенъ).

§ 417. Относительно *открытія свинца* при судебно-медицинскомъ изслѣдованіи можно вообще сказать все то, что было говорено уже при серебрѣ. Я думаю, что здѣсь точно также слѣдуетъ производить обработку хлорновато-кислымъ кали и соляной кислотой. Всѣ соединенія свинца и металлическій свинецъ, если онъ находится въ мелко раздробленномъ видѣ, растворяются при этомъ, переводятся въ хлористый свинецъ; и при охлажденіи, по крайпей мѣрѣ, часть его остается въ растворѣ. Полученный при этомъ хлористый свинецъ нелетучъ, легче растворимъ, какъ на холоду, такъ и въ теплѣ, въ полученной кислой жидкости, чѣмъ хлористое серебро. При фильтрованіи его кипящимъ послѣ обработки, врядъ ли представится случай при судебно-химическомъ изслѣдованіи, чтобы на фильтрѣ (А) осталась часть хлористаго свинца неразтворенною. Жидкость, охлажденная послѣ фильтрованія, дастъ бѣлый осадокъ хлористаго свинца (В), особенно если ее нѣсколько разбавить водой или если въ ней находятся мало-мальски значительныя количества свинца. Осажденный хлористый свинецъ ясно кристалличенъ и отличается отъ хлористаго серебра, какъ этимъ, такъ и своею бѣлшею растворимостію въ соляной кислотѣ. Послѣ осажденія, въ отфильтрованной жидкости находится однако еще столько свинцовой соли въ растворѣ, что сѣрнистый водородъ вызываетъ въ ней *черный* осадокъ сѣрнистаго свинца.

Если послѣ первой фильтраціи (на фильтрѣ А) получится все-таки небольшое количество хлористаго свинца, то не мѣшаетъ осадокъ смѣшать съ содою и азотнокислымъ аммоніемъ, высушить и смѣсь подвергнуть вспышкѣ, причемъ, смотря по употребленному жару, останется: азотнокислая и азотистокислая окиси свинца, или двойная соль окиси свинца и натра. Остатокъ этотъ растворяется въ значительной степени въ водѣ (такъ какъ и послѣдняя соль тоже растворима въ водѣ ¹⁾); растворъ подкисляется азотной кислотой и осаждается сѣрнистымъ водородомъ.

¹⁾ Это слѣдуетъ помнить въ томъ случаѣ, когда съ самаго начала употребили для разрушенія органическихъ веществъ способъ XI.

§ 418. Въ обоихъ случаяхъ полученный осадокъ сѣрнистаго свинца должно быстро отфильтровать, такъ какъ онъ имѣетъ нѣкоторое стремленіе превращаться на воздухѣ въ сѣрнокислую окись свинца; онъ нерастворимъ ни въ ѣдкомъ амміакѣ, ни въ углекисломъ амміакѣ, ни въ сѣрнистомъ аммоніѣ, ни въ сѣрнистыхъ щелочахъ. Соляною кислотою онъ мало измѣняется. Теплая азотная кислота растворяетъ его въ азотнокислую окись, причемъ часть его окисляется въ сѣрнокислую окись свинца. При осторожномъ выпариваніи раствора до суха, остается, послѣ обработки остатка водою съ одною или двумя каплями азотной кислоты, большая часть сѣрнокислой соли, которая можетъ быть отфильтрована, или, еще лучше, ее отдѣляютъ отстаиваніемъ. Въ водѣ, насыщенной сѣрнистымъ водородомъ, онъ долженъ чернѣть; въ ѣдкомъ кали, дву-виннокаменнокисломъ аммоніѣ и теплой соляной кислотѣ онъ долженъ растворяться. Растворъ углекислаго и двууглекислаго натра долженъ превращать его въ углекислую окись свинца; хромокислое кали — въ желтую хромокислую окись свинца (растворимую въ ѣдкомъ кали). Если первый осадокъ, полученный сѣрнистымъ водородомъ, — что, однако, почти всегда и бываетъ, — содержитъ органическія примѣси, то я совѣтовалъ бы, передъ выпариваніемъ азотной кислоты, прибавить еще азотнокислаго аммоніа и затѣмъ выпарить до-суха и прокалить въ фарфоровомъ тиглѣ ¹⁾. Полученный остатокъ точно также растворяется въ водѣ съ прибавленіемъ возможно малаго количества азотной кислоты. При обработкѣ сѣрнистымъ водородомъ растворовъ, содержащихъ хлористыя соединенія, не должно смущаться, если, при прохожденіи первыхъ пузырей сѣрнистаго водорода, образуется не черный осадокъ, а красный или бурый (сульфохлориды). При достаточномъ количествѣ сѣрнистаго водорода, разложеніе идетъ далѣе и получается чистый черный сѣрнистый свинецъ. Сѣрнистый свинецъ осаждается, впрочемъ, раньше сѣрнистыхъ мышьяка и сурьмы; но нѣсколько свинцовой соли можетъ легко остаться неразложенною (Ротуэль 1. с.). О чувствительности реакціи съ сѣрнистымъ водородомъ Паппенгеймъ говоритъ, что, при

¹⁾ Если прибавлено слишкомъ малое количество азотнокислой соли, то небольшое количество свинца можетъ улетучиться.

разведеніи 1 : 200000 въ тонкихъ слояхъ трудно различается буроватое окрашиваніе, но при разведеніи 1:100000 оно легче замѣтно, особенно, если смотрѣть сверху сквозь столбъ жидкости, въ 11 ст. вышиною и 14 мм. толщиною.

§ 419. Растворъ азотнокислый окиси свинца, приготовленный тѣмъ или другимъ способомъ, употребляется для слѣдующихъ *реакцій*:

1) Сѣрная кислота и ея соли вызываютъ бѣлый осадокъ сѣрно-кислой окиси свинца, о качествахъ котораго, насколько это было необходимо, сообщено выше ¹⁾).

2) Соляная кислота или хлориды даютъ бѣлый осадокъ, нерастворимый въ ѣдкомъ амміакѣ (отличіе отъ серебра) и не дающій съ нимъ окрашиванія (отличіе отъ закиси серебра). Последнюю реакцію можно произвести съ хлористымъ свинцомъ, полученнымъ при охлажденіи жидкости послѣ обработки хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой (на фильтрѣ В). При нагреваніи хлористаго свинца передъ паяльной трубкой (въ возстановляющемъ пламени) онъ даетъ свинцовый шарикъ, который въ окислительномъ пламени отчасти улетучивается и оставляетъ желто-бурый палетъ на подкладкѣ (углѣ). Прочія соединенія свинца даютъ при такой-же обработкѣ ту же реакцію. Свинцовый шарикъ легко сплющивается въ тонкую пластинку.

3) Хромокислое кали даетъ желтый осадокъ, растворимый въ ѣдкомъ кали.

4) Иодистый калий даетъ желтый осадокъ, растворимый въ теплѣ, но при охлажденіи раствора выпадающій въ видѣ золотисто-желтыхъ чешуйчатыхъ кристалловъ.

5) Желтая кровяная соль даетъ бѣлый осадокъ.

6) Отъ синеродистаго калия получается бѣлый осадокъ, нерастворимый въ избыткѣ осаждающаго вещества (отличіе отъ серебра).

7) Ёдкій амміакъ даетъ бѣлый осадокъ, нерастворимый въ избыткѣ.

8) Углекислыя щелочи образуютъ бѣлый осадокъ, растворимый въ избыткѣ ѣдкаго натра.

¹⁾ Объ отношеніи его къ водороду и окиси углерода см. сообщенія *Pottgall* въ *Zeitschr. f. anal. Chemie*, т. 3, стр. 376.

9) Растворы фдкаго кали и натра даютъ бѣлый осадокъ гидрата окиси (серебро отъ тѣхъ-же растворовъ даетъ бурый осадокъ; окись ртути — желтый; закись ртути — черный), растворимый въ избыткѣ осаждающаго вещества, особенно въ теплѣ (отличіе отъ висмута).

10) Цинкъ и магній осаждаютъ свинецъ изъ раствора, не образуя летучаго соединенія, подобнаго мышьяковистому водороду. Въ части объекта, которую изслѣдовали на мышьякъ, можно въ послѣдствіи отдѣлить свинецъ отъ излишняго цинка по способу, описанному при серебрѣ, и изслѣдовать далѣе. Но нужно быть увѣреннымъ, что взятый цинкъ свободенъ отъ свинца.

§ 420. Часть хлористаго свинца (фильтра В) и часть полученнаго сѣрнистаго свинца, а, если возможно, то и шарикъ металлическаго свинца (2) представляютъ, какъ *corpus delicti*.

§ 421. Гуссеровъ предложилъ слѣдующій способъ для открытія свинца. Послѣ обработки хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, жидкость фильтруютъ и помѣщаютъ въ стеклянку, дно которой отрѣзано и туго обтянуто растительнымъ пергаментомъ. Стеклянку подвѣшиваютъ надъ чашкой, въ которую налито столько подкисленной сѣрною кислотою воды, чтобы наружная и внутренняя жидкости стояли на одномъ уровнѣ. Сквозь пробку стеклянки проведена платиновая проволока, на нижнемъ концѣ которой прикрѣплена платиновая пластинка. Проволоку изгибаютъ и увѣриваютъ такимъ образомъ, чтобы пластинка находилась непосредственно надъ пергаментомъ. Она служитъ отрицательнымъ электродомъ батареи Грове изъ четырехъ элементовъ; положительнымъ же электродомъ служитъ точно такая-же платиновая проволока, на концѣ которой находится такой-же величины платиновая пластинка. Этотъ электродъ помѣщаютъ такъ, чтобы его платиновая пластинка находилась непосредственно подъ пергаментомъ; обѣ пластинки отдѣляются другъ отъ друга только послѣднимъ. Теперь замыкаютъ токъ и оставляютъ батарею въ дѣйствіи на 8—15 часовъ, пока свинецъ не осадеть на отрицательномъ электродѣ въ видѣ сѣраго до чернаго налета. Чтобы вполне убѣдиться, что отдѣленіе совершилось окончательно, отрицательный электродъ замѣняютъ нѣсколько разъ новымъ до тѣхъ поръ, пока не образуется болѣе осадка. Осажден-

ный свинецъ растворяется въ азотной кислотѣ и опредѣляется дальнѣйшими способами ¹⁾.

§ 422. Для опредѣленія количества свинца въ водѣ, протекающей сквозь свинцовыя трубы, берутъ отъ 5 до 10 литровъ ея и выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ на водяной или песчаной банѣ приблизительно до 200 куб. сант., прибавивъ отъ 15 до 20 капель азотной кислоты. Остатокъ помещаютъ въ маленькую тоненькую, фарфоровую чашечку, которую, послѣ совершеннаго выпариванія жидкости, можно нагрѣть еще сильнѣе. Если полученный послѣ выпариванія твердый остатокъ содержитъ по обмыловенію органическія вещества, то ихъ окисляютъ, смачивая нѣсколько разъ чистой концентрированной азотной кислотой и выпариваютъ затѣмъ снова. При большихъ массахъ органическихъ веществъ можно къ жидкости, выпаренной до 200 куб. сант., прибавить небольшое количество азотнокислаго аммонія, вмѣстѣ съ нимъ высушить и осадокъ нагрѣвать до тѣхъ поръ, пока ничего болѣе не улетучивается. Остатокъ, полученный тѣмъ или другимъ способомъ, представляетъ огнестойныя части взятой воды, связанныя отчасти съ азотною кислотой (если не нагрѣвали слишкомъ сильно), отчасти съ болѣе сильными кислотами (сѣрная кислота и пр.). Такъ какъ въ рѣдкой водѣ отсутствуетъ сѣрная кислота, то часть свинца или все его количество находится въ видѣ сѣрнокислой соли. Остатокъ растворяютъ приблизительно въ 10—20 куб. сант. воды съ прибавленіемъ 2—3 капель азотной кислоты, если нужно фильтруютъ, и въ фильтратѣ осаждаютъ свинецъ сѣрнистымъ водородомъ и опредѣляютъ его по вышеприведеннымъ реакціямъ. (Изъ нихъ особенно важны 1, 2, 3, 4). Если въ остаткѣ послѣ фильтрованія содержится сѣрнокислая окись свинца, то ее превращаютъ накаливаніемъ съ содою и пр. въ металлическій свинецъ и сохраняютъ, какъ *corpus delicti*.

Очень часто находятъ, что вода, протекающая сквозь свинцовыя трубы или сохранявшаяся въ особенности въ свинцовыхъ резервуарахъ, содержитъ столько свинца, что, подкисливъ немного азотною кислотой, ее прямо насыщаютъ сѣрнистымъ водородомъ и получаютъ чернобурый осадокъ или, по крайней мѣрѣ, буроватое окрашиваніе. Такая вода ни въ какомъ случаѣ не должна быть употребляема для хозяйственныхъ цѣлей.

¹⁾ Virchow's Arch. f. path. Anat., т. 21, стр. 444.

§ 423. Для рѣшенія вопроса, *содержитъ ли глиняная посуда свинцовую глазурь и поэтому можетъ ли считаться она вредною для здоровья*, наливаютъ въ данную посуду разведенную азотную кислоту (1:25) или уксусную кислоту и оставляютъ въ ней приблизительно на 12 часовъ, потомъ сливаютъ и выпариваютъ до-суха въ фарфоровой чашкѣ; остатокъ растворяютъ въ 10 — 20 куб. сант. воды съ 2—3 каплями азотной кислоты, если нужно, фильтруютъ и фильтратъ испытываютъ сѣрнистымъ водородомъ и прочими реакціями на свинецъ. Часто удается извлечь изъ глазури повторною обработкою этими кислотами ту часть свинца, которую можно разсматривать, какъ вредную.

§ 424. Для рѣшенія вопроса, *подкрашено ли вино свинцовымъ сахаромъ*, можно подвергнуть его предварительному изслѣдованію прямо сѣрнистымъ водородомъ ¹⁾. Въ случаѣ осѣданія чернаго осадка, его отфильтровываютъ и испытываютъ на свинецъ. Въ присутствіи очень небольшихъ количествъ можно совѣтывать выпарить вино до $\frac{1}{4}$ его объема, прибавить азотной кислоты (приблизительно 10 куб. сант. на литръ вина) и азотнокислаго амміака (20—30 грм.) и выпарить до-суха. Остатокъ нагреваютъ, какъ выше описано, въ фарфоровомъ тиглѣ и полученный теперь остатокъ, въ которомъ, однако, должны быть разрушены всѣ органическія вещества, изслѣдуютъ на свинецъ. Слѣдуетъ замѣтить, что въ подобныхъ спиртныхъ смѣсяхъ сѣрная кислота, по Штореру, не всегда осаждаетъ свинецъ (не служатъ ли этому причиною кислыя соли виннокаменной кислоты).

§ 425. При открытіи свинца въ судебно-медицинскомъ изслѣдованіи, отвѣчать на вопросъ, *въ какой онъ формѣ попалъ въ объектъ*, представить въ большинствѣ случаевъ нѣкоторое затрудненіе. Только въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ намъ удастся, напри-мѣръ, механически отдѣлить отмучиваніемъ металлическій свинецъ, окись свинца, сурикъ или свинцовыя бѣлила, или, гдѣ кислота или кислотное соединеніе тѣла (хромокислая окись свинца іодистый свинецъ) не причисляются къ нормальнымъ составнымъ

¹⁾ Прежде разводили вино, смѣшанное съ небольшимъ количествомъ виннокаменной кислоты, жидкостью, приготовленною изъ равныхъ по вѣсу частей сѣрнистой извести и виннокаменной кислоты, растворенныхъ въ 64 ч. воды (виновая проба Гавеманна).

частямъ тѣла, можно до нѣкоторой степени надѣяться, что вопросъ будетъ окончательно рѣшенъ.

Другое затрудненіе представить рѣшеніе вопросовъ, употребленъ ли найденный свинецъ съ цѣлію отравленія, или нѣтъ, попалъ ли онъ случайно въ объектъ, или нѣтъ, и главнымъ образомъ, въ состояніи ли найденное количество свинца произвести вредныя послѣдствія, или нѣтъ. Первый вопросъ очень часто не можетъ быть рѣшенъ химикомъ, который можетъ только способствовать рѣшенію тогда, когда дѣло идетъ о томъ, происходитъ ли найденный свинецъ изъ свинца содержащей посуды или внесенъ ли онъ съ водою и т. п. Послѣдній вопросъ уже потому сложнѣе, что воззрѣніе, будто бы свинецъ принадлежитъ къ нормальнымъ составнымъ частямъ животнаго организма, можетъ быть названо очень распространеннымъ. Во всякомъ случаѣ нужно сознаться, что содержаніе свинца, принимаемое за нормальное въ человѣческомъ и животномъ тѣлѣ, въ высшей степени мало (Легрипъ считаетъ его равнымъ 0,0054 грм. на тысячу вѣса печени и селезенки, Ойтманнъ нашелъ въ 100 частяхъ печени 56-лѣтняго умалишеннаго 0,001 часть окиси свинца и въ селезенкѣ 0,003 части) и что вообще оно открывается только въ отдѣльныхъ органахъ (печень, селезенка, легкія). Изъ этого могло бы казаться, что можно легко рѣшить количественнымъ опредѣленіемъ, превышено ли нормальное количество его, или нѣтъ¹⁾. Но такое опредѣленіе само по себѣ вполне недостаточно, если мы не знаемъ въ то же время, въ какомъ видѣ попалъ въ организмъ оказывающійся излишекъ свинца или, если вскрытіе не даетъ на столько ясно выраженныхъ данныхъ, что уже по нимъ можно рѣшить о происшедшемъ отравленіи.

§ 426. *Въ вскрытыхъ трупахъ* свинецъ можно открыть еще спустя долгое время послѣ смерти. Необходимо, однако-же, при

¹⁾ Я долженъ сознаться, что воззрѣніе, будто свинецъ можетъ быть причисленъ къ нормальнымъ составнымъ частямъ организма, мнѣ кажется, недостаточно доказаннымъ. Мнѣ кажется, нѣтъ всякаго сомнѣнія, что нѣкоторые органы обладаютъ особеннымъ стремленіемъ воспринимать и довольно долго удерживать случайно попавшій въ организмъ свинецъ. Нельзя, однако, отрицать, что при нынѣшнемъ состояніи нашей техники и устройствъ нашего хозяйства часто представляется случай, какъ людямъ, такъ и животнымъ, вводить случайно свинецъ въ организмъ. Нормальное содержаніе свинца въ большинства растений, однако, до сихъ поръ еще не констатировано; точно

такое исследование имѣть въ виду вопросъ, не попалъ ли свинецъ случайнымъ образомъ въ послѣдствіи въ останки трупа (например, отъ свинца содержащихъ украшеній). Можетъ также случиться, что въ содержимомъ кишечкѣ будетъ найдена дробинка изъ сѣденой дичи. Понятно, здѣсь не можетъ быть и рѣчи объ отравленіи свинцомъ. Употребляеть же иногда народъ при продолжительныхъ запорахъ дробь съ тою-же цѣлю, какъ употребляютъ вообще ртуть. Во всякомъ случаѣ при физическомъ исследованіи объекта подобныя вещи, какъ дробинки, монеты и пр. должны быть замѣчены.

§ 427. Слѣдующее должно замѣтить о *качествахъ свинца и его важнѣйшихъ соединеній*:

Металлическій свинецъ отличается голубоватымъ цвѣтомъ, мягкостью (такъ что его можно царапать ногтемъ), низкою точкою плавленія (322° по Дальтону и Крайтону, 326° по Рихтдику, 331° по Бунтеру и Персону) и высокимъ удѣльнымъ вѣсомъ (11.37 при 0°). При обыкновенномъ (влажномъ) воздухѣ онъ окисляется съ поверхности въ закъс; при натрѣваніи легко окисляется (Bleiasche), при болѣе высокой температурѣ летучъ и сгораетъ при этомъ на счетъ кислорода воздуха въ окись свинца (свинцовыя пары на заводахъ, въ которыхъ содержится, однако, часто и значительное количество неокисленного металла; именно въ этомъ видѣ онъ крайне вреденъ для здоровья). Солиная кислота и разведенная сѣрная мало вліяютъ на него; концентрированная сѣрная кислота растворяетъ небольшую часть его, образуя сѣрнистую окись свинца, большая часть которой, при разведеніи раствора водою или алкоголемъ, выпадаетъ въ видѣ бѣловатаго осадка (содержаніе свинца въ обыкновенной сѣрной кислотѣ). Умѣренно разведенная азотная кислота легко растворяетъ его, превращая въ азотносвинцовую окись свинца, трудно растворимую, однако, въ концентрированной азотной кислотѣ. Уксусная, лимонная и молочная кислоты при совершенномъ отсутствіи воздуха, могутъ быть, и не вліяютъ на свинецъ; въ присутствіи же его онъ растворяетъ значительныя количества свинца. Чтобы опредѣлять, находится ли на поверхности свинца окись или углекислая соль, можно смочить ее водою, насыщенною сѣрнистымъ водородомъ—только чистый металлъ останется безъ окрашенія.

Окись свинца встрѣчается въ торговлѣ въ различныхъ видахъ, частію въ листовато-кристаллическомъ, (глеть, свинцовый глеть, зильберглеть, luthar-

также мы имѣемъ мало права принимать его въ атмосферѣ и обыкновенной водѣ. Откуда же вообще можетъ попасть свинецъ въ организмъ животныхъ, если его не находятъ въ ихъ естественныхъ жизненныхъ потребностяхъ? Необходимо произвести сначала рядъ очень тонкихъ опытовъ, чтобы рѣшить этотъ вопросъ. Во всякомъ случаѣ я нахожусь относительно этого въ противорѣчіи съ сообщеніями *Милана* и *Улекса* (l. c.), открывшихъ свинецъ во многихъ животныхъ, но неопредѣлившихъ его количества. Многіе другіе тоже сомнѣваются въ ихъ результатахъ (см. *Мельсенъ* въ *Annal. d. chimie et d. phys.*, т. 23, стр. 358).

дугин), частью в аморфном виде (массикотъ). Цвѣтъ ея колеблется между краснымъ и свѣтложелтымъ; ее можно получить даже безцвѣтною. При нагреваніи она плавится, при высшей температурѣ она менѣе летуча, чѣмъ металлическій свинецъ; поэтому при судебно-медицинскомъ анализѣ, во время нагреванія смѣсей, надо заботиться о томъ, чтобы свинецъ оставался въ окисленномъ видѣ (т. е., надо наблюдать, чтобы присутствовало такое количество окисляющихъ средствъ, дабы окислились все органическія вещества). При плавленіи ея въ стеклянной или фарфоровой посудѣ она превращается отчасти въ силикатъ. Въ водѣ она немного растворима (приблизительно въ 7000 частяхъ) и сообщаетъ ей щелочную реакцію (гидратъ окиси свинца легче растворимъ, углекислота выдѣляетъ большую часть растворенной окиси). Сухая окись свинца притягиваетъ очень быстро углекислоту изъ воздуха. Разведенная серная и соляная кислоты растворяютъ ее мало на холодѣ, послѣдняя кислота растворяетъ въ жару нѣсколько болѣе и потомъ при охлажденіи даетъ осадокъ хлористаго свинца. Концентрированная серная кислота растворяетъ больше, чѣмъ разведенная (отношеніе раствора при его разведеніи было уже разсмотрѣно при металлическомъ свинцѣ). Въ азотной кислотѣ она растворяется легко, точно также въ уксусной и другихъ органическихъ кислотахъ. О реакціяхъ ея было уже прежде говорено. Въ растворахъ фѣлика кали и натра, въ известковой водѣ окись свинца растворима; точно также она растворима и въ жирныхъ маслахъ. Окись свинца употребляется для приготовленія свинцоваго пластыря (подѣсь въ обыкновенномъ липкомъ пластырѣ, при фабрикаціи лаковъ и проч.). Употребляется также при выдѣлкѣ стекла, содержащаго окись свинца, подѣльныхъ драгоценныхъ камней (стразы) и проч.

Изъ солей окиси свинца соли *хромовой кислоты* (побочный продуктъ при приготовленіи уксуснокислаго глицерина въ красильныхъ), *углекислая* (свинцовая бѣлла, бѣлая свинцовая руда), *фосфорнокислая*, *хромовокислая* и *хлористый свинецъ* трудно растворимы; *уксуснокислая*, *основная уксуснокислая* и *азотнокислая соли* легко растворимы. *Фосфорнокислая соль* плавится передъ пальцой трубкой и при остываніи кристаллизуется. *Сернистая хромовокислая окись свинца* отличается своимъ красивымъ желтымъ цвѣтомъ (хромовая охра). *Основные соли хромовой кислоты съ окисью свинца* частью оранжеваго, частью краснаго цвѣта (хромовая охра разныхъ цвѣтовъ); онѣ особенно замѣчательны по отношенію своей кислотѣ (см. хромъ).

Основная углекислая окись свинца (свинцовая бѣлла, кремницѣрвейсъ, cerussa и проч.) отличается своимъ свѣтложелтымъ цвѣтомъ и сильною способностью покрывать, почему и употребляется для масляныхъ красокъ. Она должна при накаливаніи терять свою углекислоту, растворяться въ азотной кислотѣ и чернѣть отъ сернистаго водорода (отличіе отъ цинковыхъ бѣллъ)—(emplastrum cerussae, unguentum cerussae и проч.).

Уксуснокислая окись свинца кристаллизуется съ водою въ безцвѣтныхъ моноклиноэдрическихъ кристаллахъ. На воздухѣ она выцвѣтываетъ и терлеть при этомъ часть своей кислоты. Чистая соль растворяется въ водѣ легко (приблизительно въ 8 частяхъ холодной и 1½ чч. кипящей); винный спиртъ растворяетъ ее также.

Сурикъ разсматривается обыкновенно, какъ смѣсь окиси съ перекисью свинца. Онъ легко узнается по своему красному цвѣту, почти нерастворимъ въ водѣ; при нагреваніи темнѣетъ, но, если жаръ былъ не слишкомъ великъ, то при охлаж-

денія становится опять свѣтлѣе. При болѣе высокой температурѣ онъ превращается въ окись свинца, теряя часть кислорода. Азотная кислота раздѣляетъ его на растворимую окись свинца и бурую перикись, остающуюся неразтворенною. Концентрированная уксусная кислота растворяетъ его вполне.

Перекись свинца настолько должна быть здѣсь упомянута, насколько она нашла себѣ широкое примѣненіе при фабрикаціи фосфорныхъ спичекъ. Именно присутствіе перекиси свинца при фосфорномъ отравленіи даетъ весьма важное основаніе принять, что отравленіе произошло головками спичекъ. Перекись свинца часто встрѣчается въ торговлѣ въ смѣси съ азотнокислымъ свинцомъ. (получаемымъ при обработкѣ сурьмы азотной кислотой).

Она бурога цвѣта, въ водѣ почти нерастворима, но кажется, что влажная постепенно разлагается на воздухѣ. При накалываніи даетъ окись свинца; она окисляетъ весьма многія тѣла, способныя окисляться (органическія вещества, сѣрнистая кислота и пр.); клейстеръ съ іоднымъ калиемъ окрашивается ею въ синій цвѣтъ. Въ нѣкоторыхъ кислотахъ (уксусной) она растворяется безъ измѣненія, съ другими же теряетъ свой кислородъ. Съ соляной кислотой образуетъ хлористый свинецъ при одновременномъ выдѣленіи хлора.

§ 428. *Количественное опредѣленіе свинца.* Для нашей цѣли достаточно осадить свинецъ въ видѣ сѣрнистаго соединенія и взвѣсить его. Для этого готовятъ растворъ, въ которомъ заключается весь свинецъ (получается ли этотъ растворъ при кипяченіи съ хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой или вспышкою съ азотнокислыми солями съ послѣдовательнымъ раствореніемъ остатка, всё равно). Присутствіе большого количества свободной кислоты, а также высокая температура могутъ отчасти препятствовать осажденію сѣрнистаго свинца. На этомъ основаніи осажденіе считается только тогда вполне оконченнымъ, если, послѣ отфильтровыванія сѣрнистаго свинца, сѣрнистый водородъ не даетъ въ фильтратѣ чернаго осадка. Точно также неудобно присутствіе значительнаго избытка азотной кислоты, потому что образуется свободная сѣра. Сѣрнистый свинецъ, осажденный сѣрнистымъ водородомъ, отфильтровывается и освобождается отъ примѣси сѣры, но, по Лёве ¹⁾, отнюдь не сѣрнистокислымъ патромъ. Поэтому мѣры предосторожности, употребляемыя при сѣрнистомъ серебрѣ, здѣсь непригодны, особенно потому, что при высушиваніи сѣрнистаго свинца, часть его легко окисляется въ сѣрнокислую окись ²⁾. 100 частей сѣрнистаго свинца содержатъ 86,61 часть свинца. Лучше всего удалять избытокъ сѣры сухимъ путемъ; осадокъ снимаютъ съ фильтры, фильтру сжигаютъ,

¹⁾ Л. с.

²⁾ См. объ этомъ также у Родуэля въ Journal of the chemical society, ser. II, т. I, стр. 42.

золу смѣшиваютъ съ сѣрнистымъ свинцомъ и небольшимъ избыткомъ сѣры; все это помѣщаютъ въ фарфоровый тигелекъ и накалываютъ до краснаго каленія, пропуская при этомъ въ тигель струю сухаго водорода (см. объ этомъ у Ротуэля I. с.). Накоецъ, можно сѣрнистый свинецъ окислить въ азотнокислую окись дымящейся азотной кислотою, выпарить въ фарфоровомъ тиглѣ до-суха, нагрѣть сначала немного съ сѣрной кислотой, потомъ усилить жаръ до полнаго улетучиванія избытка сѣрной кислоты и взвѣсить затѣмъ сѣрнокислую окись свинца. 100 чч. ея содержатъ 68,319 чч. свинца ¹⁾).

Мѣдь.

§ 429. По причинѣ значительнаго употребленія мѣди и ея препаратовъ для различныхъ цѣлей и вслѣдствіе знакомства публики съ вредными свойствами ея отравленія мѣдью, какъ случайныя, такъ и намѣренныя, не принадлежатъ къ рѣдкостямъ. Частое употребленіе ея въ видѣ посуды или сплавовъ съ серебромъ, цинкомъ, оловомъ и пр. для приготовленія пищи, и наклонность этого металла вступать въ химическія соединенія значительно осложняютъ вопросъ, произошло ли отравленіе случайно или произведено намѣренно; тѣмъ болѣе, что широкое распространеніе соединеній мѣди, какъ нормальныхъ составныхъ частей животнаго и растительнаго организмовъ, обладающихъ способностію удерживать значительныя количества ея, не мало затрудняютъ рѣшеніе и безъ того уже труднаго вопроса. Особенно нѣкоторые, употребительные въ технику, сплавы обращаютъ на себя вниманіе судебного химика, такъ какъ мѣдь въ нихъ находится отчасти въ болѣе активномъ состояніи, въ которомъ она обладаетъ болѣе сильнымъ стремленіемъ къ химическимъ соединеніямъ, чѣмъ обыкновенно.

§ 430. Между соединеніями, употребляемыми, особенно въ технику и медицину и ведущими особенно легко къ отравленію, надо упомянуть о слѣдующихъ: *окись мѣди* (употребляется иногда въ медицину подъ именемъ *surgum oxydatum Rademacheri*) часто встрѣчается въ видѣ обоя въ мѣдныхъ заведеніяхъ (молоточный обой—содержащая закисъ окись) и вредна тѣмъ болѣе, что

¹⁾ О растворимости ея см. Ротуэля (Journal of the chemical society, т. 15, стр. 59) и Штеммера (въ Dingler's polyt. Journ., т. 165, стр. 209). Рефераты обѣихъ работъ помѣщены въ Zeitschr. f. anal. Chemie, т. 1, стр. 481).

вдыхается въ видѣ пыли. Нѣкоторые изъ *идратовъ* ея и смѣсей ея съ основными солями, напр., *бременская лазурь*, употребляются, какъ масляныя краски. *Закись мѣди*, идущая мѣстами, какъ масляная краска, но гораздо чаще для окрашиванія стекла и рисованія на фарфорѣ (рубиновое стекло). *Основная хлористая мѣдь* или брауншвейгская зелень также употребляется, какъ масляная краска. *Сѣрнистая окись мѣди* (мѣдный купоросъ, *surgum sulfuricum*) часто употребляется для приготовленія другихъ мѣдныхъ препаратовъ, а также особенно въ красильныхъ ¹⁾ и въ медицинѣ. (Соль эта чаще другихъ употребляется съ преступною цѣлю; въ нѣкоторыхъ мѣстахъ она прибавляется булочниками къ пшеничному хлѣбу, чтобы дать ему лучшій видъ; иногда ею смачиваютъ пшеницу передъ посѣвомъ; шпалы, налитанные мѣднымъ или цинковымъ купоросомъ, въ видѣ дровъ). (*Surgum sulfuricum ammoniatum*). *Основная уксусная окись мѣди* замѣчательна, какъ употребляемая иногда въ краскахъ и въ особенности потому, что часто образуется при доступѣ воздуха и влажности на мѣдной посудѣ (*aerugo nobilis*). *Средняя уксуснокислая окись мѣди* (*aerugo crystallisata, aerugo destillata*) употребляется, какъ въ медицинѣ, такъ и въ особенности въ красильномъ искусствѣ ²⁾. *Основная уксуснокислая окись мѣди* (*aerugo, viride aeris*, ярь-мѣдянка) употребляется, какъ масляная краска и для приготовленія нѣкоторыхъ составныхъ медикаментовъ (*ceratum viride, oxymel aeruginis, aqua coerulea*). (*Lapis divinus*). Препараты, извѣстные подъ именемъ *швейфуртской зелени* и *шведской зелени*, были упомянуты уже при мышьякѣ (облатки для пшеницы, конфеты, ликёры, напр., абсентъ, подкрашенные мѣдными красками).

Особенное вниманіе должно обратить на *металлическую мѣдь*, такъ какъ она, по своей легкой обработкѣ, прочности и другимъ свойствамъ, очень хорошо примѣняется къ производству различной утвари для хозяйства. Нельзя сомнѣваться въ томъ, что такую утварь часто злоупотребляютъ; Шёвалье ³⁾ приводитъ рядъ по-

¹⁾ Приготовление чернилъ.

²⁾ Въ торговлѣ часто встрѣчается растворъ этой соли съ растворомъ гуммиарабика, какъ зеленая чернила.

³⁾ Journal d. chim. méd., 1868, окт., стр. 536. См. также, ноябрь, стр. 571. Сенъ-Мартенъ, также, май, стр. 237. Клеммонъ, Medic. Times and Gazette, 1869, июнь, n° 20.

выхъ случаевъ, въ которыхъ мѣдная посуда причинила отравленіе. Мы уже прежде сказали, что металлическая мѣдь легко покрывается съ поверхности, въ присутствіи воздуха и влажности, слоемъ основной углекислой соли; слѣдуетъ къ этому прибавить, что мѣдь обладаетъ еще гораздо болѣею способностію образовывать соли съ другими органическими и неорганическими кислотами, даже при очень сильномъ ихъ разведеніи, *коль скоро существуетъ въ то же время доступъ кислорода атмосферы.*

Какъ быстро окрашивается даже разведенный уксусъ растворенной въ немъ уксуснокислой окисью мѣди, видимъ мы при его сохраненіи въ мѣдной посудѣ¹⁾. Обыкновенно думаютъ, что можно безъ вреда кипятить жидкости съ разведенными кислотами въ мѣдныхъ сосудахъ, и что только при охлажденіи или послѣ него наступаетъ дѣйствіе кислоты на мѣдь. Хотя при кипяченіи вліяніе воздуха уменьшается до извѣстной степени образующимися парами, однако-же, оно не прекращается вполне, и поэтому нельзя утверждать, что въ растворъ совершенно не попадаетъ мѣди. При варкѣ овощей, варенья, при приговленіи консервовъ изъ плодовъ и овощей съ жидкостями, содержащими уксусъ (огурцы, каперцы и пр.), предпочитаютъ мѣдную посуду, чтобы сохранить ихъ красивый цвѣтъ. Но это обстоятельство уже потому, что онъ возможно, можетъ быть объяснено только предположеніемъ, что въ растворъ переходятъ слѣды мѣди, которые, въ свою очередь, вліяютъ особеннымъ образомъ на красящее вещество растений. Стоитъ только изслѣдовать встрѣчающіеся, напримѣръ, въ торговлѣ каперцы, чтобы убѣдиться, что они содержатъ значительныя количества мѣди. Здѣсь я хочу указать также на мошенничество, нерѣдко производимое торговцами съѣстныхъ припасовъ, которые прибавляютъ завѣдомо соли мѣди въ кислыя жидкости при вышеупомянутыхъ производствахъ, чтобы придать своему фабрику красивыи видъ.

Тоже, что происходитъ при дѣйствіи разведенныхъ кислотъ и доступѣ воздуха, происходитъ и въ присутствіи жидкостей, содержащихъ амміакъ или нѣкоторыя изъ его солей. Опредѣлимъ количества мѣди переходить постепенно и здѣсь въ ра-

¹⁾ И какъ часто мы встрѣчаемъ въ пролажномъ уксусѣ слѣды мѣди, если при его приготовленіи не избѣгали, по возможности, соприкосновенія съ нею.

створъ. Это могло быть причиною, почему въ водѣ, проведенной черезъ мѣдныя трубы, была открыта мѣдь ¹⁾).

Дѣйствія мѣди проявляются и тамъ, гдѣ съ ней соприкасаются жирныя масла или жиры, плотные при обыкновенной или неслишкомъ высокой температурѣ, коль скоро они находятся въ расплавленномъ видѣ; это узнается уже по зеленому окрашиванію, которое принимаетъ жиръ въ подобныхъ обстоятельствахъ ²⁾).

Даже обыкновенно индифферентный алкоголь въ соприкосновеніи съ мѣдью и атмосфернымъ воздухомъ растворяетъ замѣтныя количества ея (во всякомъ случаѣ это происходитъ такимъ образомъ, что онъ самъ окисляется въ уксусную кислоту, и уже эта послѣдняя дѣйствуетъ на мѣдь). На это должно обратить вниманіе; при надзорѣ за винокуренными заводами необходимо требовать, чтобы мѣдевики и другія приспособленія при сгущеніи виннаго спирта были хорошо вылужены, если они приготовлены изъ мѣди ³⁾. Это особенно необходимо въ аппаратахъ, назначенныхъ для перегонки ликёровъ, такъ какъ здѣсь часто съ виннымъ спиртомъ переходятъ уже готовыя летучія органическія кислоты. Я думаю объяснить сообщенный недавно случай ⁴⁾, сильнаго заболѣванія отъ киршвассера, перегнаннаго въ мѣдной послуженой посудѣ, не только тѣмъ, что вообще не большія количества мѣди (которые были доказаны) перешли въ дистиллятъ, но и тѣмъ, что эта мѣдь могла съ синильною кислотой киршвассера образовать синеродистую мѣдь.

Можно было бы утверждать, что выше приведенное замѣчаніе имѣетъ значеніе болѣе теоретическое, чѣмъ практическое, и что въ большинствѣ случаевъ, при приготовленіи кислыхъ, ам-

¹⁾ См. *Reichardt* въ *Arch. f. Pharm.*, 1872, т. 2 (3-те R.), стр. 513.

²⁾ Наблюдаемое часто зеленоватое окрашиваніе волосъ у рабочихъ въ мѣдныхъ заведеніяхъ можно объяснить тѣмъ, что на волосахъ осѣла мѣдная пыль, которая отъ естественнаго жира или внесеннаго въ видѣ помады или масла, превратилась въ яркозеленое жирнокислое соединеніе окиси мѣди. *Фаль-дерг-Вейде* описалъ случай отравленія саломъ, содержащимъ мѣдь (*Americ. Journ. of pharm.*, 1869, мартъ).

³⁾ Дурное дѣйствіе приноситъ больше вреда, чѣмъ пользы, такъ какъ мѣста, непокрытая оловомъ, дѣлаются тѣмъ болѣе способными подвергаться химическому дѣйствію.

⁴⁾ См. *Apotheker*, годъ 5, ч^о 22.

мѣдныхъ или жиръ содержащихъ пищевыхъ средствъ въ мѣдной посудѣ, въ растворъ переходятъ столь незначительныя количества металла, что они никоимъ образомъ не могутъ произвести дурныхъ послѣдствій. Но противъ этого можно возразить, что, хотя обыкновенно это такъ и случается, однако, возможны все-таки въ практикѣ и такіе случаи, гдѣ количества принятой мѣди больше и видъ соединенія, въ которомъ оно растворено, дѣйствуетъ сильнѣе. Если же при приведенныхъ обстоятельствахъ никогда не могутъ раствориться столь большія количества мѣди, чтобы обусловить вредныя послѣдствія, то обсужденіе здѣсь этихъ возможностей уже потому кажется излишнимъ, что онѣ будутъ служить примѣрами, какъ могутъ попасть небольшія количества мѣди, найденныя, напр., при судебно-медицинскомъ изслѣдованіи, въ изслѣдуемый объектъ безъ преступнаго намѣренія.

§ 431. Вышеназванные препараты мѣди частію растворимы уже какъ такіе (мѣдный купоросъ, средняя уксуснокислая соль мѣди и проч.); другіе же навѣрное растворяются въ жидкостяхъ, находящихся въ животномъ организмѣ, по крайней мѣрѣ, отчасти. Я думаю, нельзя отрицать, что чистая металлическая мѣдь, находясь въ кишкахъ животнаго, растворяется въ небольшомъ количествѣ ¹⁾). Мѣдныя вещи, случайно проглоченныя, показываютъ, въ тѣхъ случаяхъ, когда онѣ были выведены *per anam*, съ поверхности слѣды растворенія. Но нельзя принять, что при подобныхъ обстоятельствахъ произошло поглощеніе такого большаго количества мѣди, которое могло бы вызвать явленія интоксикаціи. (Развѣ только въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ вещи были задержаны механическимъ образомъ и вызвали, можетъ быть, хроническое отравленіе. Между тѣмъ и здѣсь показываетъ опытъ, что мѣдь въ подобныхъ случаяхъ покрывается слоемъ сѣрнистой мѣди, которая, если не совсѣмъ индифферентна, то все-таки мало растворима). Нѣкоторые наблюдали иногда дурныя послѣдствія отъ мѣдной оправы искусственной челюсти, при чемъ доступъ кислорода во рту способствовалъ ея растворенію. Особенное средство къ хлору, какъ у закиси ртути, свинца и серебра, правда,

¹⁾ *Tussen* въ *Caspar's Vierteljahrsschrift f. ger. Medic.*, т. 12, стр. 228, утверждаетъ противоположное.

существует и у закиси мѣди (хотя и въ меньшей степени), по соединеніи ея непостоянны и легко окисляются. Соединенія окиси мѣди гораздо менѣе способны къ возстановленію, чѣмъ соли окисловъ серебра и ртути.

Растворы мѣди въ присутствіи альбуминатовъ имѣютъ большое стремленіе отдавать имъ свою мѣдь. Бѣлокъ свертывается солями окиси мѣди. Животныя ткани уплотняются ими отчасти. По протяженію кишечника альбуминаты мѣди, образующіеся въ пищевой кашицѣ, постепенно разлагаются, какъ доказалъ Билицкій, и бѣлокъ всасывается. Происходитъ ли всасываніе мѣди и ея поступленіе въ кровь въ видѣ альбуминатовъ или пептоновъ, еще не опредѣлено точно. Напротивъ, вполне достоверно, что она вообще попадаетъ въ кровь и что изъ нея опять осаждается преимущественно въ печень. Содержаніе мѣди въ печени при отравленіи этимъ металломъ относительно больше, чѣмъ сколько соотвѣтствуетъ крови этого органа. Выдѣленіе мѣди происходитъ, какъ кажется, болѣею частью съ желчью. Гуземаннъ и др. утверждаютъ, что мѣдь превращается въ нижней части кишекъ въ сѣрнистыя соединенія и выдѣляется въ такомъ видѣ съ испражненіями. Небольшая часть мѣди выдѣляется, кажется, съ мочою, а, можетъ быть, со слюною и, по Клептому, съ потомъ.

§ 432. Острыя отравленія мѣдью съ смертельнымъ исходомъ встрѣчаются рѣдко, такъ какъ большая часть яда выносятся обыкновенно очень быстро рвотою. При такихъ отравленіяхъ всѣ части кишекъ были находимы воспаленными, и на слизистыхъ оболочкахъ ихъ находились иногда синія, зеленныя и бурныя пятна (иктеричное окрашиваніе кожи и мочи). Хроническія отравленія съ смертельнымъ исходомъ также не очень часты; по крайней мѣрѣ они гораздо рѣже, чѣмъ свинцовыя и ртутныя. И при продолжительномъ введеніи небольшихъ количествъ мѣдныхъ солей слизистая оболочка желудка и кишекъ поражена довольно сильно, часто даже въ состояніи воспаленія. Эти измѣненія пропадаютъ, однако-же, очень быстро, коль скоро прекратится новое введеніе ея. Только при очень продолжительномъ дѣйствіи ея можно опасаться за смертельный исходъ ¹⁾.

¹⁾ Отравленія уксуснокислой мѣдью см. у Кока въ *Repertor. f. Pharm.*, 1873, т. 22, стр. 401.

§ 433. При изслѣдованіи смѣсей органическихъ веществъ съ мыльными соединеніями разрушеніе ихъ хлорноватовислымъ кали и соляной кислотой переводитъ всю мѣдь въ видѣ хлористаго соединенія въ растворъ, за исключеніемъ развѣ нѣкоторыхъ силикатовъ. При кипяченіи воднаго раствора мѣдная соль не улетучивается. Въ случаѣ послѣдующаго испытанія сѣрнистымъ водородомъ надо заботиться, чтобы въ растворѣ былъ лишь небольшой избытокъ свободной кислоты.

§ 434. Въ этомъ случаѣ сѣрнистый водородъ осаждаетъ мѣдь въ видѣ черной сѣрнистой мѣди. Чтобы вполне убѣдиться въ совершенномъ осажденіи, слѣдуетъ отфильтровать сѣрнистую мѣдь, фильтратъ разбавить свѣжеприготовленнымъ растворомъ сѣрнистаго водорода (равные объемы) и посмотрѣть, не происходитъ ли вновь выдѣленіе сѣрнистой мѣди. Мѣдь выпадаетъ изъ раствора раньше, чѣмъ сѣрнистые мышьякъ и сурьма.

Осадокъ сѣрнистой мѣди имѣетъ нѣкоторую склонность окисляться на воздухѣ и переходить въ растворъ въ видѣ сѣрнокислой окиси. Поэтому его слѣдуетъ быстро отфильтровать и, по возможности, безъ доступа воздуха, вымыть водою, несодержащею воздуха (кипяченою), но содержащею немного сѣрнистаго водорода. Въ амміакѣ безъ доступа воздуха сѣрнистая мѣдь едва растворима; въ сѣрнистомъ аммоніѣ ¹⁾ немного, если она свѣжеосажденная и еще нѣсколько влажная. Растворъ синеродистаго калия растворяетъ ее; легче всего она растворяется въ азотной кислотѣ, образуя азотнокислую соль окиси.

§ 435. Полученный растворъ синезеленаго цвѣта выпариваютъ на водяной банѣ до-суха, разрушая повторнымъ выпариваніемъ съ дымящейся азотной кислотой или нагрѣваніемъ съ азотнокислымъ амміакомъ приставшія органическія вещества. Остатокъ растворяется въ водѣ и узнается по слѣдующимъ реакціямъ.

1) Бѣлый амміакъ производитъ голубоватый осадокъ, легко растворимый темно-лазуревымъ цвѣтомъ при избыткѣ его (чувствительность 1 : 4000).

2) Желтая кровавая соль даетъ въ жидкости, слегка подкисленной соляной кислотой, буроврасный осадокъ. Въ очень раз-

¹⁾ См. Блоксма въ *Apotheker*, т. 5, стр. 262.

веденномъ растворѣ получается только красноватое окрашиваніе, особенно ясно замѣтное, если подложить сзади реактивной трубочки листъ бѣлой бумаги. Осадокъ растворимъ въ ѣдкомъ амміакѣ и выдѣляется снова при улетучиваніи его.

3) Разведенная синильная кислота съ небольшимъ количествомъ гваяковой пастойки производить еще въ очень разведенныхъ растворахъ (1 : 500000) голубое окрашиваніе, особенно рѣзко замѣтное, если взболтать пробу съ нѣсколькими каплями хлороформа. Послѣдній растворяетъ синий продуктъ разложенія гваяка.

4) Металлическое желѣзо осаждаетъ мѣдь. Въ разведенныхъ растворахъ блестящій кусокъ желѣза (клинокъ ножа) покрывается краснымъ слоемъ мѣди. Гуземаннъ говоритъ, что осадокъ получается даже при разведеніи 1 : 15000 ¹⁾.

Цинкъ также осаждаетъ мѣдь изъ ея растворовъ, особенно если они заключены въ платиновыхъ сосудахъ, куда опускается цинковая палочка. Мѣдь осаждается при этомъ на платинѣ. По Гуземанну, 0,00024 грм. мѣдной соли, растворенной въ нѣсколькихъ капляхъ воды, могутъ быть открыты такимъ способомъ. При дѣйствіи цинка и разведенныхъ кислотъ на растворъ мѣди не образуется летучихъ соединений, подобныхъ мышьяковистому и сурьмянистому водороду. Можно совершенно выдѣлать мѣдь изъ растворовъ, особенно изъ жидкости, полученной послѣ обработки хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, если помѣстить ее въ платиновый тигель, который превращаютъ въ отрицательный полюсъ Бунзеновской баттарей изъ 1—2 элементовъ, а въ жидкость опускаютъ до середины толстую платиновую проволоку, являющуюся положительнымъ электродомъ. Токъ пропускаютъ около 3 часовъ. (Это тотъ-же принципъ, который Джиббсъ назвалъ очень удобнымъ для количественнаго опредѣленія мѣди) ²⁾. Этотъ способъ можно употреблять прямо въ жидкости, полученной послѣ разрушенія хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой. Онъ позволяетъ открывать, если жидкость не слишкомъ кисла, малѣйшія количества мѣди, вообще еще открываемыя.

¹⁾ См. замѣчаніе *Ruscena* противъ этой реакціи въ Tardieu. *Etude méd. lég. et clinique sur l'empoisonnement*.

²⁾ *Zeitschr. f. anal. Chemie*, Jahrg. 3, стр. 334.

Если располагаютъ большимъ количествомъ раствора мѣди, то можно продѣлать и слѣдующія реакціи:

5) Жѣлѣзныя кали и натръ производятъ въ разведенномъ холодномъ растворе зеленоватый осадокъ, чернѣющій при нагреваніи (въ жидкости). При кипяченіи смѣси изъ мѣдной соли, жѣлѣзого кали и винограднаго сахара (послѣдній препятствуетъ, подобно виннокислотѣ, выпаденію гидрата окиси мѣди), образуется желтый осадокъ гидрата закиси, переходящаго при болѣе долгомъ кипяченіи въ красную безводную закись. Даже, при продолжительномъ стояніи въ обыкновенной температурѣ появляется желтый осадокъ.

6) Углекислые кали, натръ и баритъ даютъ слизистый осадокъ, также чернѣющій при нагреваніи.

7) Углекислый аммоніакъ дѣйствуетъ подобно жѣлѣзному аммоніку, съ тою только разницей, что растворъ осадка въ избыткѣ реактива не такого темносинняго цвѣта.

8) Йодистый и роданистый калий образуютъ бѣлые осадки полуйодистой и полуроданистой мѣди. Отъ перваго реактива жидкость надъ осадкомъ окрашена въ бурый цвѣтъ отъ выдѣливаемаго іода.

9) Сѣрнистый аммоній дѣйствуетъ подобно сѣрнистому водороду, но легко растворяетъ часть сѣрнистой мѣди.

10) Спиртное или газовое пламя окрашиваются солями мѣди въ синий или зеленый цвѣтъ, который въ спектральномъ аппаратѣ отличается нѣкоторыми линіями ¹⁾.

11) Соли окиси мѣди сообщаютъ стеклышку передъ плазменной трубкой синне-зеленое окрашиваніе; въ восстанавлиющемъ пламени стеклышко краснѣетъ.

§ 436. Если высушить органическія смѣси, содержащія мѣдь, и затѣмъ ихъ сжечь, то можно изъ золы (или угля) извлечь кипящей азотной кислотой мѣдь, но при этомъ возможна потеря, такъ какъ отъ нагреванія слѣды мѣди могутъ улетучиться въ видѣ хлористой ея соли (что узнается уже по зеленому окрашиванію пламени при сжиганіи такихъ органическихъ веществъ). Можетъ быть, металлическая мѣдь тоже нѣсколько летуча (осо-

¹⁾ См. объ этомъ сообщенія Замбера, въ Poggendorff's Annal. der Phys., т. 115, стр. 242.

бенно въ моментъ ея возстановленія). Точно также нельзя произвести вспышки съ хлорноватокислыми и азотнокислыми солями безъ того, чтобы не пропали при этомъ, правда, очень малые, слѣды мѣди. Впрочемъ, потеря при этихъ обстоятельствахъ очень мала, и такъ какъ части органическихъ веществъ, оставшихся перазложенными послѣ обработки хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, могутъ препятствовать полному выдѣленію сѣрнистой мѣди сѣрнистымъ водородомъ ¹⁾, то все-таки можно рекомендовать для нѣкоторыхъ случаевъ вспышку съ азотнокислою солью, какъ наиболѣе выгодный способъ. Мѣдь въ этомъ случаѣ остается въ видѣ окиси или въ видѣ азотнокислой окиси мѣди, смотря по количеству взятой азотнокислой соли и по температурѣ, которую поддерживали, (въ соединеніи съ неразложеною азотнокислою солью). Первый продуктъ нерастворимъ, чернаго цвѣта, второй же растворимъ. Если необходимо изслѣдовать дальше остатокъ вспышки, то недурно удалить сначала азотную кислоту и особенно азотистую.

Я особенно рекомендую производить вспышку тамъ, гдѣ требуется испытать на мѣдь сахарные консервы изъ плодовъ, варенья и т. п. Трудно найти болѣе скучную работу, чѣмъ разрушеніе такихъ, богатыхъ сахаромъ смѣсей хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, такъ какъ при каждомъ новомъ прибавленіи хлорноватокислаго кали, будь это въ самыхъ ничтожныхъ количествахъ, жидкость сильно вспѣивается и переходитъ чрезъ край.

§ 437. Тотъ-же способъ я совѣтую употреблять и при опредѣленіи мѣднаго купороса въ хлѣбѣ. Если хотять быстро узнать, можно ли ожидать въ данномъ сортѣ хлѣба содержаніе мѣднаго купороса, то слѣдуетъ употребить способъ, предлагаемый Гедоу ²⁾. Изслѣдуемый хлѣбъ извлекается сначала водой, которая мало

¹⁾ См. Бешана въ *Annal. d'Hyg. et de Méd. lég.*, янв., 1860. Но его мнѣнію, осажденіе сѣрнистымъ водородомъ происходитъ вполне, если жидкость насытить предварительно ѣдкимъ амміакомъ. Понятно, само собою, что при этомъ осадеть и все желѣзо. Поэтому его слѣдуетъ снова растворить, а мѣдь отлѣзть выдѣлать изъ кислаго раствора. Впрочемъ, Бешанъ разрушалъ органическія вещества смѣсью дымящейся соляной кислоты (3 чч. съ азотной (1 чч.). Резерватъ его работы помѣщенъ въ *Zeitschr. f. anal. Chemie*, т. I, стр. 119.

²⁾ *Chemical News*, 1862, н° 146, стр. 146; резерватъ помѣщенъ въ *Zeitschr. f. anal. Chemie*, г. 2-й, стр. 97.

извлекаетъ мѣдной соли; нерастворенное въ водѣ принимаетъ въ послѣдствіи отъ раствора желѣзной и кровяной соли ясное красноватое окрашиваніе. Хлѣбъ, содержавшій 10 грм. мѣднаго кунороса на фунтъ, давалъ еще эту реакцію, чего нельзя, однако-же, назвать слишкомъ точнымъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ въ пищевыхъ средствахъ, медикаментахъ (растительные экстракты и проч.), гдѣ нужно скоро опредѣлить мѣдь, ее отирывають, растворяя, если нужно, эти вещества въ подкисленной уксусною кислотой водѣ или извлекаая ею. (Если вещество съ самаго начала жидко, то его подкисляютъ уксусной кислотой). Затѣмъ въ растворъ помѣщается на нѣкоторое время (отъ получаса до нѣсколькихъ часовъ) блестящая палочка желѣза или цинка, которая, при неслишкомъ малыхъ слѣдахъ мѣди, покрывается по прошествіи этого времени мѣдью. Этотъ опытъ производится, по Гагеру ¹⁾, слѣдующимъ образомъ: въ жидкость помѣщаютъ платиновую проволоку, скрученную съ одного конца въ видѣ спирали, въ обороты которой вставленъ кусокъ желѣзной проволоки. Мѣдь при этомъ опытѣ осаждается на платинѣ. Платиновая проволока можетъ быть обмыта водой, затѣмъ нагрѣта съ небольшимъ количествомъ азотной кислоты, и растворенная въ послѣдней мѣдь опредѣлена амміакомъ и проч.

§ 438. Чтобы открыть мѣдь въ водкѣ, Фарентраппъ совѣтуетъ опустить въ нее на 12 — 14 часовъ кусочекъ коровьяго масла, которое, по прошествіи этого времени, окрашивается въ зеленый цвѣтъ. Конечно, этотъ способъ не можетъ претендовать на особенную точность. И бы въ этомъ случаѣ выпарилъ алкоголь, прибавивъ предварительно нѣсколько капель соляной кислоты, и водный остатокъ подвергъ бы электролизу (§ 435, 3).

§ 439. Уже раньше было говорено, что при всѣхъ изслѣдованіяхъ мѣди слѣдуетъ съ мелочною заботливостью избѣгать случайныхъ примесей мѣди къ матеріаламъ (дистиллированная вода, пропускная бумага, соли кали и натра и проч.).

§ 440. Если была открыта мѣдь при судебномъ изслѣдованіи, то является прежде всего вопросъ, находится ли она въ объектѣ, какъ нормальная составная часть его, или какъ примесь къ нему. Не говоря о минеральныхъ веществахъ, о которыхъ врядъ ли

¹⁾ Pharm. Centralbl., 1863, n° 35.

можно сказать что либо общее по этому вопросу, слѣдуетъ имѣть въ виду особенно вещества, которыя происходятъ изъ животнаго и растительнаго царствъ. Литература этого вопроса довольно обширна ¹⁾; въ ней встрѣчаются иногда противорѣчія, которыя могутъ быть объяснены только тѣмъ, что опыты, произведенные нѣкоторыми авторами, выполнены не по одному способу и не съ одинаковой точностію. Слѣдующее мы можемъ приять, какъ уже доказанное:

1) что мѣдъ находится въ нѣкоторыхъ животныхъ (*cancer vulgaris*, *seria*, *helix pomatia*, *unio pictorum*, *limulus cyclops*) и можетъ быть разсматриваема, какъ существенная составная часть ихъ;

2) что въ нѣкоторыхъ частяхъ тѣла вышнихъ животныхъ часто встрѣчается присутствіе мѣди (печень, селезенка). Я намеренно избѣгаю здѣсь приводить числовыя данныя изъ литературы, такъ какъ не въ состоянн судить о томъ, насколько на нихъ можно положиться.

Исслѣдованіями относительно распространенія мѣди въ растительномъ царствѣ занимались Менснеръ, а впоследствии особенно Сарзо, Комайль и Вилке. Сарзо открылъ присутствіе мѣди приблизительно въ 200 растеніяхъ. Имѣемъ ли мы право считать на основаніи этого мѣдъ распространенною всюду въ растительномъ царствѣ, должно считать еще нерѣшеннымъ ²⁾. Вѣрно, однако, то, что, если мѣдъ и встрѣчается, какъ нормаль-

¹⁾ Относительно болѣе старыхъ работъ по этому предмету я могу указать на сочиненіе *Ваксродера* въ *Arch. f. Pharm.*, т. 75, стр. 110 и 237; т. 76, стр. 1. Изъ новѣйшихъ работъ я хочу здѣсь обратить вниманіе на сообщеніе *Улекса* въ *Pharm. Zeitschr. f. Russland.*, т. 4-й, стр. 322. Взгляды его противорѣчатъ, впрочемъ, *Вейднеру* и *Ассену* въ *Chem. Centralblatt*, т. 11-й, и въ *Jonrn. f. pract. Chem.*, т. 96, стр. 160. Работа Бенана, результаты которой также противорѣчатъ результатамъ *Улекса*, имѣетъ второстепенный интересъ вследствие примѣненнаго имъ способа (см. I. c.). Наконецъ, слѣдуетъ упомянуть о сообщеніи *Вилке*, въ *Göttinger gelehr. Anzeigen*, 1863.

²⁾ То обстоятельство, что въ продажномъ поташѣ изъ различныхъ негочпиковъ лишь рѣдко приходится по наиразну отыскивать мѣдъ, хотя для его приготовления поташное не вездѣ употребляется мѣдная посуда, могло бы говорить въ пользу этого предположенія. Извѣстно, что въ различныхъ странахъ земнаго шара, гдѣ готовится поташъ, для этого употребляютъ очень различныя растенія. О содержаніи мѣди въ какао сообщаетъ Дюкло въ *Bulletin de la Société Chim.*, 1872, стр. 33.

вая составная часть, то обыкновенно въ такихъ ничтожныхъ количествахъ, что требуется большая опытность для ея открытія. Съ другой стороны доказано опытами Джона, Гопфа и др., что при исключительныхъ условіяхъ нѣкоторыя растенія могутъ воспринимать довольно большія количества мѣди (напр. если ихъ поливать растворомъ мѣдной соли, причемъ они болѣютъ и даже умираютъ). Если не можетъ быть отвергаемо присутствіе мѣди въ нѣкоторыхъ почвахъ, то можно допустить, что тамъ, гдѣ существуетъ такое условіе мѣдь въ растенія попадаетъ случайно. Наконецъ, я еще замѣчу, что, по опытамъ Дюроше и Малагутти, подтвержденнымъ Фильдомъ и Пьессомъ, въ морской водѣ содержится несомнѣнно мѣдь; въ нѣкоторыхъ минеральныхъ источникахъ (Вильдунгенъ) она находится также.

Эти указанія уже достаточно доказываютъ, что весьма желательно произвести количественное опредѣленіе мѣди для доказательства, что найденная при судебномъ изслѣдованіи мѣдь не есть нормальная составная часть объекта. Это важно въ томъ случаѣ, гдѣ утверждается, что причина содержанія мѣди въ изслѣдуемомъ веществѣ зависитъ отъ приготовленія его въ мѣдной посудѣ (кушанья, медикаменты и проч.). Въ нѣкоторыхъ случаяхъ потребуется повѣрочное испытаніе, при которомъ объектъ ставится въ тѣ условія, въ какихъ предполагается, что мѣдь была въ него введена, при чемъ стараются опредѣлить находящееся ея количество. Только въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ открыты очень значительныя количества мѣди, есть основаніе принять возможность отравленія.

§ 441. При изслѣдованіи *труповъ, бывшихъ уже зарытыми*, слѣдуетъ испытать, при открытіи въ нихъ мѣди, также и землю, въ которой они лежали, не содержитъ ли она ее тоже, и въ положительномъ случаѣ, не переходитъ-ли эта послѣдняя въ водную вытяжку земли.

§ 442. Какъ *corpus delicti* отравленія мѣдью, можно представить порцію металла, осажденнаго на желѣзѣ или платинѣ.

§ 443. Для рѣшенія вопроса, въ какомъ видѣ попала мѣдь въ организмъ, при отравленіи ею, слѣдующія указанія о важнѣйшихъ свойствахъ ея и ея соединений могутъ пригодиться:

Металлическая мѣдь отличается краснымъ цвѣтомъ; кристаллизуется иногда въ кубахъ и октадрахъ. Плавится при 1090° Ц. (по Давіэлю; по Римсдику— 1330° ; по Платтнеру— 1173°). Ея удѣльный вѣсъ колеблется, смотря по формѣ,

въ которой она находится, между 7,720 и 8,932. Она очень ковкая и легко сваривается. Обыкновенная мѣдь гораздо менѣе способна къ окисленію, чѣмъ желѣзо. Въ сыромъ воздухѣ, содержащемъ углекислоту, а также и въ водѣ, ее содержащей, мѣдь, правда, постепенно покрывается слоемъ основной углекислой окиси мѣди; но въ сухомъ воздухѣ и въ водѣ, ея не содержащей, мѣдь при обыкновенной температурѣ не измѣняется ¹⁾. При нагреваніи ея на воздухѣ, она покрывается сначала краснымъ слоемъ закиси, потомъ чернымъ слоемъ окиси (содержащей закиси). При продолжительномъ стояніи съ водою она сообщаетъ ей особенный, такъ называемый мѣдный вкусъ, безъ того, однако-же, чтобы можно было какимъ-нибудь образомъ доказать мѣдь въ растворѣ. Въ нѣкоторыхъ разведенныхъ кислотахъ (уксусная кислота) она растворяется въ присутствіи кислорода. Обыкновенная мѣдь (кованная или латанная) трудно растворима ²⁾ въ соляной кислотѣ, точно также и въ разведенной серной кислотѣ; въ концентрированной она растворяется, при выдѣленіи сернистой кислоты, въ сернистую окись мѣди, проходя черезъ разные степени соединеній (сернистая мѣдь, окисусульфидъ и проч.), которыхъ присутствіе узнается по темному окрашиванію поверхности. Лучшее растворяющее средство для мѣди есть азотная кислота, растворяющая ее даже и въ разведенномъ состояніи. Тѣмъ же аммиакъ и его соли растворяютъ мѣдь въ присутствіи воздуха. Сернистый водородъ окрашиваетъ ее съ поверхности въ черный цвѣтъ, превращая въ сернистую мѣдь. Передъ напыльной грубкой мѣдь окрашиваетъ пламя въ зеленый цвѣтъ. О сплавахъ мѣди см. между прочимъ *Otto*, Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie, отд. 2; т. 3; 3 изд., стр. 275.

Закись мѣди краснаго цвѣта; гидратъ закиси желтаго, оба нерастворимы въ водѣ; съ ѣдкимъ аммиакомъ и кислотой даютъ безцвѣтные растворы. Изъ горячаго раствора въ соляной кислотѣ осѣдаетъ при охлажденіи бѣлый кристаллическій осадокъ однохлористой мѣди. Соли закиси безцвѣтны или красноваты; весьма склонны окисляться далѣе и становятся при этомъ зелеными или синими. Въ растворахъ закиси мѣди:

Желтая кровяная соль образуетъ бѣлый осадокъ, быстро краснѣющій.

Красная кровяная соль образуетъ красно-бурый осадокъ.

Иодистый калий — бѣлый; выше находящаяся жидкость не бурѣетъ.

Роданистый калий даетъ бѣлый осадокъ.

Сернистый водородъ и сернистый аммоній даютъ черные осадки.

Отъ ѣдкаго калия и натра получается желтый осадокъ, краснѣющій при нагреваніи.

Отъ ѣдкаго аммиака не получается никакого осадка.

Соединенія закиси мѣди окрашиваютъ стеклышко буры краснобурымъ цвѣтомъ, если только они не окисляются сами при этомъ.

Окись мѣди чернобураго, даже чернаго цвѣта, нерастворима въ водѣ, а съ кислотами и ѣдкимъ аммиакомъ даетъ зеленые или голубые растворы; легко возстановляется въ металлъ водородомъ, точно также при накаливаніи.

¹⁾ Только осажденная или возстановленная порошкообразная мѣдь превращается на воздухѣ въ закись.

²⁾ О дѣйствіи кислотъ на мѣдь, олово, цинкъ и ихъ сплавы см. у *Кальверта* и *Джонсона* въ *Zeitschr. f. anal. Chemie*, т. 6, стр. 102 и *Journ. of the chem. soc.*, IV, стр. 435.

нія съ содою и углемъ и т. д. Гидраты окиси зеленого или синезеленаго цвѣта, — нѣкоторые изъ нихъ обладаютъ яркими цвѣтами (бременская синька), — и легко растворимы точно также въ кислотахъ и ѣдкомъ амміакѣ; въ разведенномъ растворѣ ѣдкаго натра они нерастворимы. Объ отношеніи этой соли къ реактивамъ было уже говорено. Ея соли синяго или зеленого цвѣта; соли сѣрной кислоты, азотной и средней уксуснокислой соли растворимы въ водѣ (растворы противнаго металлическаго вкуса). Углекислая, фосфорнокислая, мышьяковистокислая, основная уксуснокислая и проч. трудно растворимы.

Сѣрнокислая окись мѣди кристаллизуется обыкновенно въ синихъ одночленной системы кристаллахъ съ 5 частями воды. Безводная соль почти безцвѣтна, но очень склонна принимать опять кристаллизаціонную воду. Она растворяется приблизительно въ 3 частяхъ холодной и $\frac{1}{2}$ части теплой; водный растворъ ея реагируетъ кисло. Кромѣ реакцій окиси мѣди, она, конечно, даетъ еще и реакція сѣрной кислоты.

§ 444. *Отдѣленіе окиси мѣди отъ окиси свинца* производится сѣрной кислотой; отъ окиси серебра и закиси ртути — хлористыми солями или соляной кислотой; отъ окиси ртути — улетучиваніемъ послѣдней. Для отдѣленія мѣди отъ олова и сурьмы можно воспользоваться трудною растворимостью окисей послѣднихъ металловъ въ азотной кислотѣ. Мышьякъ легко открывается въ присутствіи мѣди по своему отношенію въ Маршевомъ аппаратѣ съ одной стороны и по реакціямъ мѣди на ѣдкій амміакъ и желтую кровяную соль съ другой. Слѣдуетъ здѣсь упомянуть также о трудной растворимости сѣрнистой мѣди въ ѣдкомъ амміакѣ.

§ 445. *Количественное опредѣленіе мѣди.* Опредѣленіе мѣди можно производить или въ жидкости, полученной послѣ обработки хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, или же въ остаткѣ отъ накаливанія изслѣдуемаго вещества, или, наконецъ, послѣ выпышкой съ азотнокислыми солями. Въ первомъ случаѣ можно совѣтывать осадить сѣрнистую мѣдь изъ неслишкомъ кислаго раствора сѣрнистымъ водородомъ, осадокъ растворить въ азотной кислотѣ, и растворъ выпарить до-суха. Остатокъ нагреваютъ въ закрытомъ фарфоровомъ или платиновомъ тиглѣ ¹⁾, сначала слегка, потомъ сильнѣе, пока не прекратится отдѣленіе продуктовъ разложенія азотной кислоты. Полученный остатокъ есть окись мѣди и его можно прямо взвѣшивать. Если къ сѣрнистому осадку примѣшаны органическія вещества, то окись мѣди

¹⁾ Который помѣщаютъ, по причинѣ сильнаго разбрасыванія, во второй, закрытый, тигель.

может отчасти восстановиться въ закись. Чтобы избѣжать этимъ обусловливаемую ошибку, накаливасмый остатокъ овлажняютъ, послѣ его охлажденія, дымящейся азотной кислотой и снова накаливаютъ. Затѣмъ взвѣшиваютъ; закись въ немъ превратилась опять въ окись.

Для количественнаго опредѣленія мѣди въ остаткѣ послѣ выпышки или золѣ органическихъ веществъ, ихъ растворяютъ въ водѣ,—если нужно, съ прибавленіемъ азотной кислоты, — и осаждаютъ сѣрнистую мѣдь, которую вышеприведеннымъ образомъ переводятъ въ окись мѣди и взвѣшиваютъ.

Если въ растворѣ, кромѣ окиси мѣди, нѣтъ другихъ веществъ, осаждающихся ѣдкимъ натромъ (окиси или закиси желѣза), то можно изъ разведеннаго азотнокислаго раствора, не осаждая предварительно сѣрнистой мѣди, прямо выдѣлить окись мѣди слабымъ растворомъ ѣдкаго натра. Нагрѣваютъ почти до кипѣнія, прибавляютъ до тѣхъ поръ ѣдкаго натра, пока еще образуется осадокъ; растворъ поддерживаютъ нѣсколько времени на этой температурѣ, даютъ отстояться, фильтруютъ; осадокъ помѣщаютъ опять въ чашку, обливаютъ водой, нагрѣваютъ до кипѣнія, даютъ опять осѣсть, повторяя это нѣсколько разъ. Осадокъ, наконецъ, собирается на фильтрѣ, высушивается, соскабливается съ фильтра, фильтра сжигается, зола вмѣстѣ съ остаткомъ помѣщается въ фарфоровой тигель, который покрываютъ ¹⁾ и сильно накаливаютъ. Полученную окись мѣди высушиваютъ надъ сѣрной кислотой и взвѣшиваютъ. 100 частей ея отвѣчаютъ 79,85 частямъ мѣди. Если изъ окисей, осаждаемыхъ ѣдкимъ натромъ, находятся только окись и закись желѣза, то кипяченіемъ съ небольшимъ количествомъ соляной кислоты и хлорноватокислымъ кали закись желѣза переводится въ окись, послѣдняя удаляется осажденіемъ ѣдкимъ амміакомъ въ избыткѣ ²⁾ и въ фильтратѣ уже окись мѣди выдѣляется ѣдкимъ натромъ.

¹⁾ Чтобы препятствовать вліанію восстанавливающихъ газовъ.

²⁾ Такъ какъ вмѣстѣ съ окисью желѣза осаждается и небольшое количество окиси мѣди, то осадокъ слѣдуетъ вновь растворить въ соляной кислотѣ, опять осадить ѣдкимъ амміакомъ и это повторять до тѣхъ поръ, пока амміачный фильтратъ еще окрашивается синеватымъ цвѣтомъ. Получающіеся при этомъ амміачныя жидкости съ мѣдью примѣшиваются къ первому фильтрату и обрабатываются ѣдкимъ натромъ.

О прочих аналитических методах опредѣленія мѣди въѣшиваніемъ и измѣреніемъ см. Руководство къ количественному анализу Фрезениуса.

Часто можетъ случиться, что при опредѣленіи нормальнаго содержанія мѣди въ живогныхъ и растительныхъ веществахъ въ нихъ заключается столь малое количество ея, что сѣринистый водородъ, ѣдкій натръ и т. д. не даютъ осадка. Чтобы въ такихъ веществахъ, содержащихъ только слѣды мѣди, опредѣлить, по крайней мѣрѣ приблизительно, ея количество, можно воспользоваться цвѣтовой пробой. Она заключается въ слѣдующемъ: данный растворъ выпариваютъ до опредѣленнаго, возможно малаго объема, разбавляютъ опредѣленнымъ количествомъ ѣдкаго амміака (однако, столько, чтобы въ жидкости находился свободный амміакъ) и сравниваютъ интенсивность снѣга окрашиванія этого раствора съ другими амміачными растворами мѣди, въ которыхъ содержаніе ея уже извѣстно. Улексъ при своихъ упомянутыхъ опытахъ (1. с.) употреблялъ мѣдный растворъ, въ 100 к. с. котораго находились 0,01 грм. мѣди. Эта жидкость до тѣхъ поръ разбавлялась, пока степень ея окрашиванія равнялась окрашиванію изслѣдуемаго раствора, затѣмъ опредѣлялся ея объемъ и по немъ высчитывалось количество находящейся мѣди. Понятно само собою, что сосуды, въ которыхъ сравниваютъ жидкости, должны быть приготовлены изъ одинаковаго стекла, одинаково велики и одинаковой формы.

Висмутъ.

§ 446. Висмутъ рѣдко употребляется въ технику; только въ физическихъ и химическихъ лабораторіяхъ чаще имѣютъ дѣло съ этимъ металломъ и его соединениями (легкоплавкіе сплавы). *Основная азотнокислая окись висмута* (bismuthum nitricum basicum seu praecipitatum, magisterium bismuthi, преципитатъ висмута) есть одно изъ часто употребляемыхъ лѣкарствъ. *Основная улексислая окись висмута и основная хлористая соль* употребляются въ видѣ косметическихъ бѣлъ. Отравленія солями висмута уже по вышеприведеннымъ причинамъ принадлежатъ къ рѣдкостямъ, тѣмъ болѣе, что, употребляемое преимущественно въ медицину, соединеніе растворяется навѣрное очень медленно и переносится еще въ сравнительно большихъ приѣмахъ.

(Въ послѣднее время его даютъ по полудрахи $\equiv 2$ грм. и болѣе заразъ). Употребляемый, какъ бѣлила, препаратъ, если онъ чистъ, также едва ли можетъ причинить при наружномъ употребленіи вредныя послѣдствія. Если мы вообще затрогиваемъ этотъ предметъ, то это главнымъ образомъ потому, что при судебнохимическомъ изслѣдованіи химику могутъ встрѣтиться соединенія висмута, принятыя, какъ лѣкарство, и легко повести къ смѣшенію съ другими металлами. Легче всего могло бы случиться отравленіе при ошибочномъ употребленіи нѣкоторыхъ нейтральныхъ растворимыхъ солей висмута (особенно средней азотнокислой соли).

§ 447. Слѣдуетъ упомянуть о свойствѣ солей висмута распдаться въ разведенныхъ жидкостяхъ на основную и кислую соли, изъ которыхъ послѣдняя растворима и можетъ дѣйствовать ядовито уже своею значительною кислотностью. Кромѣ того, слѣдуетъ замѣтить, что всѣ встрѣчающіяся въ природѣ висмутовые руды содержатъ мышьякъ и что его трудно отдѣлить отъ висмута, съ которымъ онъ переходитъ въ большинство его соединений. Свинецъ точно также встрѣчается часто въ препаратахъ висмута ¹⁾. Если прежде нѣкогда и наблюдали дурныя послѣдствія (кардіалгіи и проч.) при употребленіи препаратовъ висмута (висмутовая бѣлила), то еще вопросъ, насколько это подозрѣваемое дѣйствіе можно приписать солямъ висмута и на сколько мышьяковымъ примѣсямъ.

Объ измѣненіяхъ слизистой оболочки рта и кишокъ, причиняемыхъ обыкновенными препаратами висмута, сообщаетъ Рудневъ по работамъ Стефановича и др. ²⁾. Найдены были пораженія, особенно въ полости рта, подобныя меркуріальнымъ. Въ почкахъ, печени и сердечной мышцѣ были открыты измѣненія, какъ отъ фосфора; Лебедевымъ, кромѣ того, констатировано уменьшенное содержаніе гликогена въ печени. О видѣ, въ которомъ висмутъ всасывается, и объ условіяхъ, при которыхъ всасываніе вообще происходитъ, еще мало извѣстно. Изъ опытовъ Орфили видно, что воспринятіе одной части его въ кровообращеніе происходитъ

¹⁾ Милларъ сообщаетъ въ Bull. génér. de Thérap., т. 72, стр. 186, объ одномъ случаѣ отравленія свинецъ содержащимъ magisterio bismuthi.

²⁾ Jahresbericht f. Medic., 1869, т. 1, стр. 365.

даже при употребленіи *bismuthum nitricum basicum*. Онъ наблюдалъ нѣсколько разъ послѣ принятія этой соли присутствіе висмута въ мочѣ, селезенкѣ и печени. Дубинскій доказалъ химическимъ путемъ присутствіе висмута въ слюпѣ и эпителиальныхъ клѣточкахъ рта. Большая часть преципитата висмута, принятаго, какъ лѣкарство, навѣрное удаляется изъ тѣла черезъ кшени, превратившись въ нихъ въ сѣрнистый висмутъ.

§ 448. При разрушеніи органическихъ смѣсей хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, основная азотнокислая окись висмута, основная углекислая окись висмута, мелкоизмельченный металлическій висмутъ и сѣрнистый висмутъ растворяются постепенно въ хлористыя соединенія, при чемъ нельзя опасаться потери отъ улетучиванія при употребленной температурѣ. Только при выпариваніи концентрированныхъ растворовъ хлористаго соединенія происходитъ небольшая потеря его. Такъ какъ въ растворѣ содержится почти всегда еще избытокъ свободной кислоты, то лишь въ очень рѣдкихъ случаяхъ можно опасаться, что, при охлажденіи его, можетъ произойти выдѣленіе основной соли, которая могла бы повести къ смѣшенію съ серебромъ или свинцомъ. Напротивъ, если этотъ растворъ не слишкомъ киселъ, то разведеніе его водой вызываетъ появленіе бѣлаго осадка основной соли, который отличается отъ подобнымъ образомъ происходящаго сурьмянаго осадка своею нерастворимостію въ винно-каменной кислотѣ.

При полученіи подобнаго осадка его можно отфильтровать, снова растворить въ возможно меньшемъ количествѣ соляной или азотной кислоты и продолжать съ этимъ растворомъ нижеописанныя отличительныя реакціи.

§ 449. Полученный растворъ и тотъ, изъ котораго часть висмута выдѣлилась въ видѣ основной соли, даютъ съ сѣрнистымъ водородомъ темнобурый осадокъ сѣрнистаго висмута. Этотъ осадокъ имѣетъ нѣкоторую склонность окисляться на воздухѣ; поэтому его слѣдуетъ отфильтровать, какъ можно скорѣе, въ присутствіи небольшого количества сѣрнистаго водорода, затѣмъ промыть водою, насыщенною сѣрнистымъ водородомъ. Съ іодистымъ калиемъ онъ даетъ передъ напальной трубкой красный налетъ. Въ бѣдомъ амміакѣ растворахъ амміачныхъ солей, сѣрнистого аммонія и сѣрнистыхъ щелочахъ онъ нерастворимъ; въ

концентрированной азотной кислотѣ и концентрированной соляной растворимъ ¹⁾).

§ 450. Растворъ въ одной изъ этихъ кислотъ выпаривается осторожно до-суха, и остатокъ съ 2—3 каплями взятой кислоты снова растворяется въ 5—10 куб. сант. воды. Полученный растворъ долженъ давать слѣдующія реакціи:

1) Отъ прилитой въ избытокъ воды долженъ появляться бѣлый осадокъ основной соли. Въ солянокисломъ растворѣ алкоголь не даетъ осадка (отличіе отъ хлористаго свинца); алкогольный растворъ хлористаго висмута не долженъ осаждаться сѣрной кислотой.

2) Бѣды и углекислыя щелочи и углекислый баритъ даютъ бѣлые осадки гидрата окиси или основной углекислой соли. Углекислый аммоніакъ тоже даетъ осадокъ, но растворяетъ опять лишь слѣды его, если былъ употребленъ не въ слишкомъ большомъ избыткѣ (отличіе отъ мѣди). Бѣдый аммоніакъ тоже осаждаетъ почти совершенно. Всѣ эти осадки *нерастворимы* въ бѣдомъ кали (отличіе отъ окиси свинца). При нагреваніи эти осадки желтѣютъ, образуя безводную окись висмута. При нагреваніи осажденнаго бѣдымъ кали гидрата съ избыткомъ бѣдкаго кали, при точкѣ кипѣнія воды, гидратъ переходитъ медленно въ безводную окись.

3) Хромокислое кали даетъ желтый осадокъ, *нерастворимый* въ бѣдомъ кали, но растворимый въ азотной кислотѣ (отличіе отъ свинца).

4) При накаливаніи на углѣ солей висмута съ содою въ возстановительномъ пламени паяльной трубки, онъ возстановляется въ бѣлый, ясно кристаллическій, хрупкій металлическій шарикъ. Сѣрнистый висмутъ возстановляется въ металлъ синеродистымъ калиемъ (5 частей). Цинкъ выделяетъ висмутъ изъ растворовъ и притомъ раньше, чѣмъ мышьякъ. При испытаніи пренаратовъ висмута на мышьякъ необходимо ждать до тѣхъ поръ, пока весь висмутъ не возстановится. Только тогда можно надѣяться на

¹⁾ Чтобы избѣгнуть съ самаго начала смѣшенія съ серебромъ или свинцомъ, можно рекомендовать соляную кислоту. Съ другой стороны характеристичныя для висмута ниже описываемыя выдѣленія основной соли не получаются при разведеніи растворовъ азотнокислаго серебра и мѣди. Растворы хлористаго свинца и соляной кислоты выдѣляютъ при разведеніи, какъ выше сказано, кристаллическій хлористый свинецъ.

образование летучаго мышьяковистаго водорода; образование же плотнаго мышьяковистаго водорода происходит здѣсь въ значительной мѣрѣ. Висмутъ въ окислительномъ пламени даетъ желтый налетъ окиси висмута.

Слѣдующія реакціи менѣе характерны:

5) Кровяная соль даетъ бѣлый осадокъ.

6) Иодистый калий — желто-бурый осадокъ, который отъ прибавленія воды становится постепенно желто-краснымъ.

Соли висмута безцвѣтны, если ихъ кислоты не окрашены.

§ 451. *Отдѣленіе висмута* отъ мышьяка, сурьмы, олова и золота производится обработкой сѣрнистыхъ соединений сѣрнистымъ аммоніемъ или нагреваніемъ этихъ соединений съ содою и сѣрою; затѣмъ раствореніемъ сплава въ водѣ при чемъ сѣрнистый висмутъ остается нераствореннымъ.

Отъ ртути висмутъ отдѣляется въ жару, въ которомъ она улетучивается; кромѣ того, сѣрнистыя соединенія обоихъ металловъ огносятся различно къ азотной кислотѣ.

Для отдѣленія висмута отъ серебра и свинца (закися ртути) можно воспользоваться различнымъ отношеніемъ ихъ хлористыхъ соединений къ алкоголю. Для отдѣленія отъ мѣди важны различныя отношенія хлористыхъ соединений обоихъ металловъ къ водѣ. При разведеніи водою раствора, содержащаго хлористыя соединенія обоихъ солей, небольшое количество свободной кислоты ихлористаго натрія, основной хлористый висмутъ выпадаетъ въ видѣ бѣлаго осадка, мѣдь же остается въ растворѣ. Для качественного опредѣленія обоихъ можно воспользоваться также различнымъ отношеніемъ ихъ азотнокислыхъ солей къ углекислому амміаку. Если развести растворъ ихъ азотнокислой соли сейчасъ названнымъ реактивомъ въ избытокъ, то основная углекислая окись висмута выпадаетъ и получается синее окрашиваніе мѣднаго раствора. Въ полученномъ осадкѣ заключается небольшое количество увлеченной мѣди, а въ жидкости — немного висмута въ растворѣ. Растворъ висмута и мѣди съ небольшимъ количествомъ хлористаго аммонія даетъ отъ ѣдкаго амміака въ избытокъ бѣловатый осадокъ основной соли висмута, тогда какъ мѣдь остается въ растворѣ (за исключеніемъ весьма небольшого количества, переходящаго въ осадокъ).

§ 452. Какъ *corpus delicti*, можно представить шарикъ метал-

лическаго висмута. Кромѣ того, можно представить еще и часть его сѣрнистаго соединенія.

§ 453. *Количественное опредѣленіе висмута* лучше всего производить въ азотнокисломъ растворѣ (но не сѣрпкисломъ или солянокисломъ), который разводитъ водою, затѣмъ прибавляютъ къ нему неслишкомъ большой избытокъ углекислаго амміака, нагреваютъ нѣкоторое время до кипѣнія и промываютъ, наконецъ, бѣлый осадокъ на фильтрѣ. Высушенная основная углекислая окись висмута снимается съ фильтры, фильтра сжигается, ея золу вмѣстѣ съ углекислой окисью висмута помѣщаютъ въ фарфоровый тигель. Остающаяся окись висмута взвѣшивается; она содержитъ 89,655% висмута.

Сухая азотнокислая окись висмута (какъ основная, такъ и нейтральная) оставляетъ при накаливаніи окись висмута. Остальные методы опредѣленія см. у Фрезеніуса въ его *Anleitung zur quantitativen Analyse*, стр. 283.

Кадмій.

§ 454. Этотъ металлъ также имѣетъ для насъ мало значенія. Онъ употребляется иногда для легкоплавкихъ сплавовъ (зубная пломба и проч.). Нѣкоторыя изъ его соединеній (*сѣрнистая окись кадмія и іодистый кадмій*) употребляются, хотя и рѣдко, въ медицинѣ; *сѣрнистый кадмій* (jaune brillante) предложенъ недавно въ нѣкоторыхъ мѣстахъ, какъ масляная краска. Самое важное примѣненіе изъ препаратовъ кадмія для техническихъ цѣлей имѣютъ *хлористый, бромистый и особенно іодистый кадмій* въ фотографіи.

Относительно *дѣйствія* кадмія на организмъ, его всасыванія и выдѣленія изъ тѣла, онъ, кажется, вполне сходенъ съ цинкомъ, при описаніи котораго мы ближе рассмотримъ эти отношенія.

§ 455. При *способѣ разрушенія* органическихъ веществъ хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой кадмій получается въ растворѣ въ видѣ хлористаго кадмія, въ какой бы онъ формѣ ни находился раньше. Растворъ разлагается при сильномъ выпариваніи, и небольшая часть хлористаго кадмія улетучивается. Отъ разбавленія нейтральнаго раствора водою основная соль кадмія не выдѣляется.

Вещьшка съ азотнокислою солью дастъ остатокъ, въ которомъ

заключается или окись кадмія (растворимая въ соляной или азотной кислотахъ), или нерастворяющаяся азотнокислая окись его (растворимая въ водѣ). Слѣдуетъ избѣгать накаливанія органическихъ веществъ, содержащихъ кадмій, безъ примѣси окисляющихъ веществъ; такъ какъ восстановленный кадмій принадлежитъ къ легко летучимъ металламъ.

Мармэ¹⁾ легко удалось отдѣлить кадмій діализомъ.

§ 456. Изъ воднаго раствора хлористаго кадмія или азотнокислой окиси его, даже въ присутствіи свободной кислоты, сѣрнистый водородъ осаждаетъ *желтый* сѣрнистый кадмій. Онъ сходенъ по своему цвѣту съ трехсѣрнистымъ мышьякомъ, но отличается отъ него своей *нерастворимостью въ ѣдкомъ амміакѣ, ѣдкомъ кали, сѣрнистомъ аммоніи, сѣрнистыхъ щелочахъ и синеродистомъ калии*. Онъ растворяется въ концентрированной соляной кислотѣ, азотной и кипящей разведенной сѣрной (1 : 5). Последнюю особенностію можно воспользоваться, по Гоффманну²⁾, для отдѣленія сѣрнистаго кадмія отъ сѣрнистой мѣди. Въ сплавъ съ сѣрою и содою, охлажденномъ и обработанномъ водою, сѣрнистый кадмій остается нераствореннымъ (отличіе отъ мышьяка, сурьмы, олова). Синеродистый калий не восстанавливаетъ при нагреваніи сѣрнистаго кадмія. Мармэ выдѣлилъ очень малые количества кадмія путемъ электролиза изъ жидкости, полученной послѣ обработки хлорноватокислымъ кали и соляною кислотой.

§ 457. Растворы кадмія въ соляной, азотной или сѣрной кислотахъ даютъ слѣдующія реакціи:

1) Ёдкое кали и натрѣ осаждаютъ бѣлые гидратъ окиси кадмія, *нерастворимый въ избыткѣ* припитаго вещества. Осажденію его препятствуетъ виннокаменная кислота. При кипяченіи разведенныхъ растворовъ съ виннокаменной кислотой и ёдкимъ кали выдѣляется бѣлый гидратъ окиси кадмія. Это соединеніе превращается при накаливаніи въ бурую безводную окись.

2) Ёдкій амміакъ даетъ бѣлый осадокъ, легко растворимый въ избыткѣ.

3) Углекислая щелочи и углекислый баритъ осаждаютъ бѣлую основную углекислую соль, *нерастворимую въ избыткѣ* углекислой щелочи и углекислаго амміака.

¹⁾ Zeitschr. f. ration. Med., 1867.

²⁾ Annal. d. Chem. und Pharm., т. 115, стр. 286

4) Кровяная соль даетъ бѣлый, нерастворимый въ ѣдкомъ кали осадокъ.

5) Фосфорнокислый натръ даетъ бѣлый осадокъ (въ среднихъ растворахъ).

6) Щавелевая кислота даетъ бѣлый осадокъ.

7) Хромокисрое кали не вызываетъ въ разведенныхъ растворахъ осадка, даже если они нейтральны (отличіе отъ серебра, ртути, свинца, висмута и проч.).

8) Соли кадмія возстановляются съ содою и углемъ въ восстановительномъ пламени паяльной трубки. Цинкъ и магній выдѣляютъ кадмій изъ растворовъ. Мѣдь также осаждаетъ его (способъ Рейпша). Синезеленый налетъ растворяютъ, по Мармэ, въ концентрированной азотной кислотѣ, осаждаютъ сѣрнистымъ водородомъ сѣрнистую мѣдь, которая потомъ удаляется синеродистымъ калиемъ, и получаютъ нерастворимый въ жидкости желтый сѣрнистый кадмій. Кадмій легко летучъ (послѣ ртути самый летучій металлъ); его пары окисляются на воздухѣ въ бурю окиси кадмія. При нагреваніи кадмія на углѣ въ окислительномъ пламени уголь скоро покрывается очень широкимъ бурымъ налетомъ, окаймленнымъ синей полосой (Pfauschweifbeschlag).

Соли кадмія безцвѣтны, если ихъ кислоты не окрашены.

§ 458. Самая важная реакція кадмія — реакція съ сѣрнистымъ водородомъ. При судебномъ изслѣдованіи, какъ *corpus delicti*, представляютъ небольшія количества возстановленнаго и сѣрнистаго кадмія.

§ 459. При производствѣ вышеописанныхъ опытовъ едва ли возможно смѣшеніе кадмія съ другими металлами этой группы. Наибольшее вниманіе слѣдуетъ обратить на мышьякъ и олово; о томъ, какъ отдѣлить и отличить ихъ отъ кадмія, было объяснено уже выше.

Отдѣленіе кадмія отъ ртути производится азотной или разведенной сѣрною кислотой въ формѣ сѣрнистаго соединенія. Для отдѣленія его отъ мѣди, кромѣ уже сказаннаго, можно воспользоваться еще различіемъ реакцій ихъ сѣрнистыхъ соединеній при дѣйствіи разведенной сѣрною кислоты и синеродистаго калия. Для отдѣленія отъ окиси свинца и висмута пользуются различіемъ реакцій основныхъ углекислыхъ солей съ синеродистымъ

калиемъ¹⁾. Къ раствору упомянутой соли прибавляютъ сначала въ небольшомъ избыткѣ углекислый натръ, затѣмъ растворъ синеродистаго калия (въ которомъ не должно быть сѣрнистаго кали) и нагреваютъ его нѣкоторое время. Углекислая окись свинца и окись висмута остаются нерастворенными, кадмій же растворяется въ видѣ двуціанистаго кадмія. Если при этомъ находится серебро и мѣдь, то они вмѣстѣ съ кадміемъ перешли бы въ растворъ въ видѣ двуціанистыхъ соединений (изъ неслишкомъ кислыхъ растворовъ). Къ смѣшанному раствору прибавляютъ азотной кислоты до кислой реакціи: появляется осадокъ синеродистаго серебра, тогда какъ синеродистая мѣдь и синеродистый кадмій растворяются въ избыткѣ азотной кислоты.

§ 460. *Количественное опредѣленіе кадмія* производится слѣдующимъ образомъ: въ кипящемъ растворѣ осаждаютъ углекислымъ натромъ основную углекислую окись кадмія, собираютъ ее на фильтрѣ изъ возможно тонкой бумаги, промываютъ, сушатъ, снимаютъ, по возможности, весь осадокъ, фильтру смачиваютъ растворомъ азотнокислаго амміака и снова высушиваютъ. Затѣмъ сжигаютъ фильтру, ея золу помѣщаютъ вмѣстѣ съ основною углекислою окисью кадмія въ фарфоровый тигель, закрываютъ его и наваливаютъ. Остающаяся окись кадмія взвѣшивается. Она содержитъ въ 100 частяхъ 87,5 частей кадмія. Кадмій можно опредѣлять также и въ видѣ сѣрнистаго кадмія: его осаждаютъ, отфильтровываютъ на взвѣшенной фильтрѣ и отдѣляютъ приставшую сѣру сѣроуглеродомъ или сѣрнистокислымъ натромъ. При 100° высушенный осадокъ содержитъ 77,78 частей кадмія.

Цинкъ.

§ 461. Намѣренныя отравленія *сѣроокислымъ цинкомъ* (бѣлый купоросъ, *zincum sulfuricum*, *vitriolum album*) встрѣчались не особенно рѣдко. Для случайныхъ отравленій служили, кромѣ вышеупомянутой сѣроокислой соли, преимущественно употребляемый въ красильномъ искусствѣ и медицинѣ *хлористый цинкъ* (*zincum chloratum s. muriaticum*, *butyrum zinci*), потомъ употребляемый, особенно въ фотографіи, *іодистый цинкъ*, далѣе, какъ

¹⁾ См. Фрезениуса и Гайдлена въ *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, т. 43, стр. 129.

маслянная краска, *окись цинка* (цинковья бѣлила, *zincum oxdatum, flores zinci*) и *основная окисель окись цинка*. Слѣдуетъ также упомянуть о посудѣ изъ *металлическаго цинка*¹⁾, цинковой пыли въ металлургическихъ мастерскихъ и дождевой водѣ, обѣгающей съ крышъ, покрытыхъ цинковыми листами²⁾ Менѣе важны для насъ нѣкоторыя краски, содержащія окись цинка, напр., *римская зелень*, затѣмъ, употребляемая въ медицинѣ, *уксуснокислая* и *валерьяновокислая окись цинка* (*zincum aceticum et valerianicum*), *цинкистый цинкъ* и *железоцинкистый цинкъ* (хлорокись цинка, какъ зубная пломба), сплавы цинка — латунь, нейзильберъ и проч. Одно время встрѣчались въ продажѣ каучуковые предметы, именно: соски съ 40—50% окиси цинка; употребляемые теперь бумажные воротнички, окрашенные часто цинковыми бѣлилами, вызываютъ иногда, по фанъ-деръ-Вейде, сыпи на кожѣ; слѣдуетъ также упомянуть еще о злоупотребленіи этою солью, подобно мѣдному купоросу булочниками, которые прибавляютъ ее къ хлѣбу изъ дурной муки для сообщенія ему вида и свѣжести на болѣе продолжительное время.

§ 462. По своему отношенію къ животному организму цинкъ походитъ во многомъ на мѣдь; на близкое сходство дѣйствія цинка съ дѣйствіемъ кадмія было уже обращено вниманіе раньше. Растворимыя цинковыя и кадмевыя соли подобно мѣднымъ, кажется, довольно быстро дѣйствуютъ въ тѣлѣ, что проявляется въ измѣненіи бѣлковъ; образуются также, какъ отъ мѣди, трудно растворимыя цинковыя и кадмевыя соединенія. Либеркюнъ ближе изслѣдовалъ бѣлковое соединеніе цинка, содержащее 4,7% окиси цинка. Есть вѣроятность, что эти соединенія постепенно разлагаются при прохожденіи чрезъ кишки и что какъ цинкъ, такъ и кадмій, воспринимается кровью. Въ какомъ видѣ это происходитъ, также мало изслѣдовано, какъ и при мѣди.

¹⁾ О вредномъ дѣйствіи вина, сохранявшагося въ цинковой посудѣ, см. въ Journ. de chim. méd., 1868, стр. 280.

²⁾ Ея во всякомъ случаѣ можно менѣе опасаться, чѣмъ воды, бывшей въ соприкосновеніи съ металлическимъ свинцомъ. Поддерженные дѣйствіемъ атмосферы, цинковые листы очень быстро покрываются *слоистымъ, плотноприлегающимъ слоемъ* очень трудно растворимой основной углекислой окиси цинка, который защищаетъ подъ нимъ лежащій металлъ отъ дальнѣйшаго вліянія; сама же углекислая окись растворяется въ водѣ въ чрезвычайно маломъ количествѣ (*Петтенкофферъ* въ Dingler's polyt. Journ., т. 145, стр. 296).

Постоянныхъ измѣненій крови не нашли ни при отравленіи цинкомъ, ни при отравленіи кадміемъ.

Послѣ введенія цинка и кадмія въ животный организмъ, ихъ открывали, между прочимъ, въ мочѣ, печени и селезенкѣ. Мармэ открылъ кадмій также въ мозгу, почкахъ и сердцѣ. Принимая во вниманіе химическія свойства цинка, легкую растворимость металла и большей части его солей частію въ водѣ, частію въ слабокислыхъ и щелочныхъ жидкостяхъ и, наконецъ, малую склонность цинка, особенно въ присутствіи кислотъ, переходить въ сѣрнистый цинкъ, можно предположить, что поступленіе его въ кровообращеніе должно происходить быстро и, можетъ быть, совершеннѣе, чѣмъ поступленіе мѣди. Выдѣленіе его изъ организма происходитъ зато не такъ медленно. Для кадмія Мармэ также доказалъ, что выведеніе его наступаетъ скоро и преимущественно почками (можетъ быть даже исключительно).

При введеніи въ желудокъ большихъ количествъ цинковыхъ и кадмievыхъ препаратовъ, особенно растворимыхъ, наступаетъ въ большинствѣ случаевъ очень быстро рвота, которою выводится большая часть яда; впоследствии слѣдуютъ обыкновенно жидкія, часто кровавыя испражненія. При остромъ смертельномъ отравленіи цинкомъ или кадміемъ слизистая оболочка желудка находится обыкновенно въ воспалительномъ состояніи¹⁾ (gastritis). У работниковъ на фабрикахъ цинковыхъ бѣлили наблюдается иногда катарральное пораженіе кишечника, однако, часто безъ дурныхъ послѣдствій. Объ отравленіяхъ хлористымъ цинкомъ людей см. у Гепзеля²⁾. Какъ хлористый цинкъ, такъ и хлористый кадмій могутъ быть названы солями, дѣйствующими довольно энергично; при нихъ замѣчаются, кромѣ симптомовъ, одинаковыхъ и для другихъ растворимыхъ соединеній обоихъ металловъ, еще и бѣдное дѣйствіе.

§ 463. Съ химической точки зрѣнія мы можемъ разсматривать цинкъ, какъ переходное звѣно въ другой группѣ элемен-

¹⁾ Объ измѣненіяхъ въ некоторыхъ органахъ подвѣшенныхъ *Mittheilungen* востѣ продолжительнаго употребленія окиси цинка см. въ Arch. f. physiol. Heilkunde, т. 10-й, стр. 128.

²⁾ См. Berlin. klin. Wochenschr., т. 3-й, 1866, стр. 191; потомъ Брэнтона въ Glasgow med. Journ., 1870, стр. 314 и Pharm. Journ. а Transact., т. 11, стр. 726 и 728.

товъ; такое возрѣніе, особенно со стороны аналитика, имѣетъ свое основаніе. Всѣ, до сихъ поръ описанные, металлы легко осаждались изъ своихъ растворовъ сѣроводородомъ, даже и при сильно кислой реакціи отъ свободной минеральной кислоты; цинкъ же не выдѣляется въ видѣ сѣрнистаго цинка изъ растворовъ, подкисленныхъ упомянутыми кислотами, но выдѣляется изъ растворовъ, содержащихъ нѣкоторыя органическія кислоты (уксусная, молочная кислота и пр.). Точно также онъ выдѣляется изъ подщелоченной амміакомъ жидкости. Это свойство осаждаться сѣрнистымъ водородомъ изъ щелочныхъ растворовъ (сѣрнистый аммоній) цинкъ раздѣляетъ съ другими, за нимъ слѣдующими металлами и таліемъ.

§ 464. *Разрушеніе* хлорноватокислымъ кали и соляною кислотой органическихъ веществъ съ цинковыми соединеніями даетъ намъ цинкъ въ видѣ хлористаго соединенія, въ какой бы изъ обыкновенныхъ формъ онъ ни находился раньше. Необходимая при разрушеніи температура едва ли достаточна для улетучиванія, хотя бы только слѣдовъ хлористаго цинка; но это можетъ случиться при выпариваніи впослѣдствіи раствора до-суха. Кислый растворъ, получаемый при этомъ способѣ, не выдѣляетъ цинка въ осадокъ ни при охлажденіи, ни при разведеніи водою.

§ 465. Такъ какъ онъ содержитъ свободную соляную кислоту, то сѣроводородъ только тогда образуетъ въ немъ осадокъ, когда въ немъ одновременно присутствуютъ вышеупомянутые металлы. Это свойство представляетъ прекрасное средство отдѣлить цинкъ отъ сказанныхъ металловъ. Въ неслишкомъ кисломъ растворѣ сѣроводородомъ отдѣляютъ осаждаемые имъ вещества, фильтруютъ и въ фильтрату, а если сѣроводородъ не далъ осадка, то прямо къ жидкости прибавляютъ уксуснокислый натръ или амміакъ. Ихъ прибавляютъ въ такомъ количествѣ, чтобы *вся* свободная соляная кислота была переведена въ хлористыя соединенія и въ жидкости оставалась бы только свободная уксусная кислота. Пропуская теперь вновь сѣрнистый водородъ или прибавляя (бесцвѣтнаго) сѣрнистаго аммонія, до избытка сѣрнистаго водорода большая часть цинка опадаетъ въ видѣ *бѣлаго* сѣрнистаго цинка. Если при этомъ находились желѣзо, марганецъ, хромъ и проч., то всѣ они останутся въ растворѣ, пока сѣрнистый аммоній не насытитъ всей уксусной кислоты.

Сѣрнистый цинкъ слѣдуетъ возможно быстро отфильтровать и промыть сѣроводородной водою, такъ какъ иначе онъ легко окислится на воздухѣ въ растворимую въ водѣ сѣрнокислую окись цинка.

Осажденіе сѣрнистаго цинка можно произвести еще и слѣдующимъ образомъ. Свободную соляную кислоту насыщаютъ ѣдкимъ амміакомъ (слѣдуетъ употребить небольшой избытокъ его) и прибавляютъ сѣрнистаго аммонія. Вместе съ сѣрнистымъ цинкомъ осаждается при этихъ обстоятельствахъ и сѣрнистое желѣзо, а также, — если находилась, — гидратъ окиси хрома, гидратъ алюминія, сѣрнистый кобальтъ, сѣрнистый никель и сѣрнистый марганецъ; такъ какъ почти никогда нельзя избѣжать присутствія желѣза, то осадокъ болѣею частію бываетъ окрашенъ въ сѣрый или черноватый цвѣтъ. Чтобы удалить сѣрнистое желѣзо, образовавшійся осадокъ быстро отфильтровываютъ, промываютъ и еще влажнымъ опускаютъ въ умѣренно разведенную уксусную кислоту, оставляя въ ней при частомъ взбалтываніи на нѣкоторое время. Когда осадокъ приметъ свѣтлое окрашиваніе, его снова отфильтровываютъ.

Сѣрнистый цинкъ нерастворимъ въ сѣрнистомъ аммоніѣ, ѣдкомъ амміакѣ умѣренно концентрированной уксусной кислотѣ и ѣдкомъ кали (отличіе отъ алюминія, который, впрочемъ, растворимъ въ уксусной кислотѣ). Онъ трудно растворимъ въ соляной кислотѣ; въ азотной легко; въ умѣренно концентрированной теплой сѣрной — онъ растворится при выдѣленіи сѣроводорода.

§ 466. Чтобы получить растворъ, въ которомъ бы можно было дальше опредѣлять цинкъ, слѣдуетъ или прямо растворить сѣрнистый цинкъ въ азотной или сѣрной кислотѣ, или же превратить сначала сѣрнистый цинкъ въ окись цинка, накаливъ его въ фарфоровомъ тиглѣ, и затѣмъ растворить въ сѣрной кислотѣ (не соляной) съ небольшимъ количествомъ азотной ¹⁾. Избытокъ прибавленной кислоты удаляется изъ раствора возможно совершенно выпариваніемъ. Растворенный въ водѣ остатокъ даетъ слѣдующія реакціи:

¹⁾ Этой смѣси берутъ столько, чтобы окись цинка была, по возможности, точно нѣйтрализована и чтобы только одна азотная кислота находилась въ свободномъ состояніи.

1) Блкое кали, натръ и амміакъ осаждаютъ бѣлый гидратъ окиси цинка, растворимый въ избыткѣ прилитаго средства (отличіе отъ кадмія). При кипяченіи этихъ растворовъ онъ выдѣляется болѣе или менѣе совершенно.

2) Углекислые кали и натръ осаждаютъ бѣлую основную углекислую окись цинка, нерастворимую въ избыткѣ осаждающаго средства. При осторожномъ нагреваніи отфильтрованнаго и высушеннаго остатка онъ теряетъ свою углекислоту. Полученная окись цинка бѣлаго цвѣта, огнестоянна и свѣтится при накаливаніи. (Даже по охлажденіи она свѣтится еще нѣкоторое время въ темнотѣ). Во время накаливанія она принимаетъ желтое окрашиваніе, исчезающее при охлажденіи (окись кадмія бурѣетъ при накаливаніи и остается такою при охлажденіи).

3) Углекислый амміакъ, хотя и даетъ осадокъ, но осадокъ этотъ снова растворяется въ избыткѣ осадителя (отличіе отъ кадмія).

4) Кровавая соль даетъ бѣлый осадокъ желѣзоксианистаго цинка, нерастворимаго въ разведенныхъ кислотахъ. Этотъ осадокъ растворяется въ кипящемъ растворѣ бѣлаго кали и выпадаетъ снова изъ *фильтрованнаго* раствора отъ соляной кислоты, прилитой до кислой реакціи. Но «Правиламъ» слѣдуетъ солянокислый растворъ, въ которомъ опредѣляли металлы предъидущей группы, прямо изслѣдовать на цинкъ, прибавляя кровавой соли; полученный осадокъ отфильтровывается и подкисляется вновь соляною кислотою. Осажденный желѣзоксианистый цинкъ долженъ быть представленъ, какъ *corpus delicti*. Я не могу рекомендовать этого способа, такъ какъ онъ затрудняетъ опредѣленіе другихъ вредныхъ металловъ слѣдующей группы и, кромѣ того, случайно находящееся желѣзо дѣлаетъ реакцію неясною.

5) При нагреваніи препаратовъ цинка съ содою на углѣ въ восстановительномъ пламени паяльной трубки, цинкъ восстанавливается. Такъ какъ металлы этотъ довольно легко летучъ, то онъ улетучивается болѣею частію въ видѣ паровъ, и часть его окисляется при этомъ въ окись, которая даетъ на углѣ желтый налетъ, бѣлѣющій послѣ охлажденія.

Наиболѣе характерная реакція цинка есть вышеупомянутая съ сѣрнистымъ водородомъ. Она позволяетъ, кромѣ того, отдѣлить цинкъ отъ многихъ другихъ металловъ. При отдѣленіи

цинка ввыпшкю съ азотноислыми солями отъ органическихъ веществъ слѣдуетъ прибавлять довольно значительное количество соды, чтобы цинкъ не остался въ соединеніи съ хлоромъ, при чемъ иногда онъ могъ бы улетучиться. При опредѣленіи цинка въ органическихъ веществахъ помощью сжиганія ихъ слѣдуетъ помнить, что при этомъ не только хлористый цинкъ, но и возстановленный можетъ быть потерянъ улетучиваніемъ.

§ 467. Нѣсколько лѣтъ тому назадъ обратили вниманіе на то, что нѣкоторыя, встрѣчающіяся въ торговлѣ, *вещи изъ каучука* содержатъ большое количество окиси цинка. Нѣкоторыя изъ врачебныхъ авторитетовъ наблюдали заболѣванія отъ употребленія *сосковъ* изъ такого каучука при искусственномъ вскармливаніи дѣтей, которыя они могли приписать только дѣйствию окиси цинка. На этомъ основаніи запрещена въ нѣкоторыхъ странахъ продажа такихъ цинкъ содержащихъ сосковъ. Для опредѣленія подмѣсей окиси цинка въ такомъ каучукѣ я совѣтую расплавить въ фарфоровомъ тиглѣ селитру и въ расплавленную массу постепенно бросать небольшія порціи мелкоизрѣзаннаго каучука. Оставшаяся послѣ выпышки масса растворяется въ водѣ, подкисленной сѣрной кислотой, растворъ выпаривается до суха, затѣмъ опять растворяется въ водѣ, прибавляется уксуснокислый натръ, и, наконецъ, цинкъ осаждается сѣроводородомъ или сѣрнистымъ аммоніемъ. Если полученный сѣрнистымъ водородомъ осадокъ изъ уксуснокислаго раствора чернаго цвѣта, то слѣдуетъ подозрѣвать примѣсь свинцовыхъ солей. Такимъ же способомъ цинкъ можно опредѣлять и въ хлѣбѣ.

§ 468. При открытіи цинка въ судебномъ изслѣдованіи, вромѣ желѣзоціанистаго цинка можно представить еще и часть сѣрнистаго цинка, какъ *corpus delicti*.

§ 469. Если скоро открытъ быть цинкъ, то исчезаютъ подозрѣнія, высказанныя при мѣди, не находился ли ядъ въ объектѣ, какъ нормальная составная часть животнаго организма. Въ растительномъ царствѣ цинкъ также открытъ только въ отдѣльныхъ случаяхъ (*viola calaminaria*, подвидъ *violae luteae Smithi*¹⁾). Въ *трупнахъ* онъ открывается спустя долгое время. При его открытіи въ нихъ слѣдуетъ рѣшать вопросъ, не введенъ ли онъ въ видѣ явотнаго средства или не происходитъ ли онъ отъ окраски

¹⁾ Браунъ въ Chem. Centralblatt, 1884, стр. 173.

троба цинковыми бѣлилами, или, наконецъ, не употребляли ли его въ видѣ хлористаго цинка для набальзамированія трупа.

§ 470. Для рѣшенія вопроса, въ какомъ видѣ попалъ цинкъ въ организмъ, могутъ служить слѣдующія указанія о наиболѣе важныхъ здѣсь качествахъ этого металла и его соединений:

Металлическій цинкъ голубовато-бѣлаго цвѣта, сильно металлическаго блеска, листовато-кристаллическъ и при обыкновенной температурѣ хрупокъ. Его удѣльный вѣсъ равенъ 7,03 — 7,2; точка кипѣнія 120° Ц., при болѣе высокой температурѣ онъ улетучивается. На воздухѣ онъ сгораетъ голубовато-бѣлымъ пламенемъ въ окись цинка. Въ сухомъ воздухѣ онъ почти не окисляется; во влажномъ, особенно содержащемъ углекислоту, онъ покрывается бѣлой коркой основной углекислой окиси цинка.

Разведенныя соляная, азотная и сѣрная кислоты растворяютъ цинкъ, точно также разведенная уксусная и друг. слабыя кислоты; однако, дѣйствіе кислотъ начинается тѣмъ позже, чѣмъ чище цинкъ. Цинкъ, разбѣдненный кислотой или покрытый очень тоненькимъ слоемъ платины, тотчасъ растворяется. Растворы содержатъ соли окиси цинка взятой кислоты. Водные растворы щелочей также дѣйствуютъ на цинкъ въ теплѣ; особенно сильно дѣйствуютъ она, если цинкъ возбуждается болѣе положительнымъ образомъ соприкосновеніемъ съ платиною или желѣзомъ. Полученные растворы содержатъ щелочь въ соединеніи съ окисью цинка. При продолжительномъ кипяченіи это соединеніе разлагается, выделяя гидратъ окиси цинка. *Окись цинка* (цинковый цвѣтъ, цинковыя бѣлила) бѣлаго или желтоватаго цвѣта, болѣею частію аморфна; объ ея отношенія къ теплу было говорено уже раньше ⁴⁾. Въ водѣ растворима только слѣды ея, но образуетъ съ нею гидратъ. Въ кислотахъ, ѣдкихъ щелочахъ, ѣдкомъ аммиакѣ и углекисломъ аммиакѣ она растворима; растворы безцвѣтны. Реакціи ихъ были уже прежде описаны.

Соли окиси цинка безцвѣтны, если ихъ кислота также безцвѣтна. *Углекислая и основная углекислая соль* (цинковый шпатель и галмей), *средняя фосфорнокислая и щавелевокислая соли* трудно или вовсе нерастворимы въ водѣ. Углекислая соли сходны съ окисью цинка по многимъ реакціямъ, но растворяются въ кислотахъ при выдѣленіи углекислоты, которую выдѣляютъ также при накаливаніи, превращаясь въ окись цинка. *Азотнокислая и сѣрнокислая соли* растворимы въ водѣ. Последняя соль кристаллизуется обыкновенно съ 7 частями воды прямыми четырехсторонними призмами двухъ и одноосной системы и часто употребляются въ технику подъ названіемъ цинковаго купороса (Zincum sulfuricum). При обыкновенной температурѣ она растворяется приблизительно въ 2 чч. воды, при температурѣ же кипѣнія меньше, чѣмъ въ 1; ея растворы кислотой реакціи и только отчасти разлагаются сѣроводородомъ. Въ безводномъ спиртѣ она почти нерастворима; при нагреваніи теряетъ кристаллизационную воду и впоследствии разлагается сама на остающуюся окись цинка и улетучивающіеся сѣрнистую кислоту и кислородъ.

Уксуснокислая окись цинка также растворима въ водѣ, кристаллизуется болѣею частію чешуйчатыми кристаллами съ жирнымъ блескомъ *Валеръ-*

⁴⁾ Способность окиси цинка окрашиваться въ жару и обезцвѣчиваться при охлажденіи разделяетъ она съ окисью недавно открытаго индія. Это явленіе у послѣднего наступаетъ еще рѣзче.

диоксида цинка также кристаллизуется чешуйками съ подобнымъ блескомъ и распространяется, при храненіи на воздухъ, запахъ валерьяновой кислоты.

Хлористый и йодистый цинкъ представляютъ безцвѣтныя соли; последняя легко разлагается при продолжительномъ храненіи, почему и окрашивается въ бурый цвѣтъ отъ выделяющагося іода. Обѣ растворимы очень легко въ водѣ и причисляются къ самымъ гигроскопическимъ солямъ, какія только извѣстны. Въ винномъ спиртѣ онѣ также растворимы. Водные растворы ихъ даютъ вышеописанныя реакціи солей окиси цинка, кромѣ реакцій, зависящихъ отъ связанныхъ съ ними іода и хлора. При выпариваніи водныхъ растворовъ этихъ солей онѣ легко разлагаются, особенно при нагреваніи прямо на огнѣ и при попыткѣ получить остатокъ въ безводномъ состояніи. Часть галогенного соединенія переходитъ въ окись цинка, которая соединяется съ своей стороны съ неразложеною частью въ хлоранъ или йоданъ цинка. При болѣе сильномъ нагреваніи послѣднія соединенія теряютъ часть хлористаго или йодистаго цинка, улетучивающагося при этомъ и оставляютъ преимущественно только окись цинка. При смѣшеніи спротообразнаго раствора хлористаго цинка съ окисью цинка наблюдается очень скоро застываніе массы отъ образования хлороксида, почти нерастворимой въ водѣ. Такія хлорокиси цинка въ послѣднее время употребляются для выполненія пустыхъ зубовъ.

Отъ концентрированнаго раствора хлористаго цинка клѣтчатка сильно набухаетъ и переходитъ въ вещество, окрашивающееся свободнымъ іодомъ въ синий цвѣтъ.

§ 471. Для количественнаго опредѣленія цинка лучше всего осаждаютъ его въ видѣ сѣрнистаго цинка или углекислой окиси его. Первое соединеніе, если оно въ остальномъ довольно чисто, можно накалить для отдѣленія избытка сѣры въ струѣ водорода и затѣмъ взвѣсить. Подробности этого каленія описаны при свинцѣ ¹⁾. Возстановленія сѣрнистаго цинка при этомъ не происходитъ. Такъ какъ въ присутствіи магнеліи послѣдняя легко выдѣлилась бы сѣроводородомъ, то слѣдуетъ позаботиться, чтобы въ жидкости, въ которой осаждается сѣрнистый цинкъ, находились значительныя количества хлористаго аммонія, препятствующія осажденію магнеліи.

Если въ осадкѣ сѣрнистаго цинка находятся примѣси органическихъ веществъ, то ихъ лучше всего сначала разрушить выпариваніемъ съ дымящейся азотной кислотой и затѣмъ приготовить себѣ растворъ азотнокислой или сѣрнокислой окиси цинка (хлористый цинкъ), изъ которой осаждаютъ его углекислымъ натромъ въ видѣ основной углекислой соли. Для послѣдней операціи можно воспользоваться приемами, описанными при кадмѣ (§ 460). Осадокъ, какъ уже упомянуто при

¹⁾ Надо прибавить, что не слѣдуетъ понапрасну долго накалывать, такъ какъ иначе неизбежна небольшая потеря.

кадмій, превращается въ послѣдствіи накаливаніемъ въ фарфоровомъ тиглѣ въ окись цинка и въ такомъ видѣ взвѣшивается.

Для осажденія цинка прямо изъ раствора окиси цинка углекислымъ натромъ слѣдуетъ замѣтить, что полному выдѣленію его препятствуютъ амміачныя соли. Въ случаѣ ихъ содержанія, должно прибавить избытокъ углекислаго натра и уже съ нимъ выпарить до-суха, чтобы такимъ образомъ улетучить амміакъ въ видѣ углекислаго аммонія. Впрочемъ, въ присутствіи амміачныхъ солей надо рекомендовать осажденіе цинка въ видѣ сѣрнистаго его соединенія.

Само собою понятно, что при количественномъ опредѣленіи цинка должны быть приняты вышеописанныя мѣры предосторожности, чтобы препятствовать одновременному осажденію желѣза, марганца и алюминія.

100 частей сѣрнистаго цинка содержатъ 67,03 части металлическаго цинка; 100 частей окиси цинка—80,26 частей его.

Никкель и кобальтъ.

§ 472. Было бы почти не нужно приводить здѣсь эти металлы, такъ какъ нельзя пока особливо опасаться, что ихъ препараты послужатъ къ случайному или преднамѣренному отравленію. Но такъ какъ они употребляются для техническихъ цѣлей, то присутствіе того или другаго металла можетъ встрѣтиться при судебнохимическомъ изслѣдованіи.

Изъ веществъ, содержащихъ никкель и употребляемыхъ въ технику, слѣдуетъ замѣтить особенно о сплавахъ его съ мѣдью и цинкомъ (нейзильберъ, аргентанъ и проч.). Вопросъ, насколько можно ожидать дурныхъ вліяній отъ употребленія посуды изъ ихъ сплавовъ, еще недостаточно обсужденъ¹⁾.

Кобальтъ употребляется преимущественно для приготовленія нѣкоторыхъ веществъ, идущихъ на краски, къ которымъ принадлежитъ уже упомянутая при цинкѣ Ринмановская зелень; въ особенности же слѣдуетъ упомянуть о препаратахъ, известныхъ подъ именемъ *циффера* (запись съ окисью кобальта) и *шмальты* (послѣдняя преимущественно есть кобальтовое стекло, въ которомъ, однако, всегда находится и мышьяковая кислота — § 360).

¹⁾ Объ отношеніи ихъ къ уксусной и яблочной кислотамъ см. въ Arch. f. Pharm., т. 34, стр. 232 и 236.

Кромѣ того, слѣдуетъ вкратцѣ упомянуть объ употребленіи пѣ-
которыхъ солей закиси кобальта (азотнокислой) для *симпати-*
ческихъ чернилъ.

§ 473. О *дѣйствіи* на организмъ препаратовъ никкеля и ко-
бальта, насколько они растворимы, мало извѣстно; немногія
имѣющіяся свѣденія можно прочесть въ «Токсикологіи» Орфили
и въ «Ученіи объ ядахъ» Гассельта ¹⁾.

§ 474. Для *отдѣленія никкеля и кобальта отъ органическихъ*
веществъ можетъ быть вообще примѣнено все упомянутое по это-
му поводу въ цинкѣ, съ тою только разницею, что эти два ме-
талла гораздо менѣе летучи, чѣмъ цинкъ, и поэтому можно смѣло
обугливать примѣшанныя органическія вещества.

§ 475. Сѣрнистый водородъ не осаждаетъ изъ растворовъ
никкеля, въ присутствіи свободныхъ минеральныхъ кислотъ,
сѣрнистаго никкеля. *Присутствіе небольшихъ количествъ сво-*
бодной уксусной кислоты не мѣшаетъ осажденію чернобураго
осадка сѣрнистаго никкеля и сѣрнистаго кобальта (промываніе
слѣдуетъ производить водою, содержащею хлористый аммоній,
такъ какъ иначе сѣрнистый никкель перейдетъ въ растворъ и
окраситъ его темнобурнымъ цвѣтомъ).

Эти металлы въ этомъ сходны съ цинкомъ; они выдѣляются
также изъ уксуснокислыхъ растворовъ сѣрнистымъ водородомъ,
при употребленіи способа отдѣленія, описаннаго при цинкѣ.
Только при значительномъ избыткѣ свободной уксусной кислоты
осажденіе, особенно никкеля, можетъ быть несовершенно, тогда
какъ цинкъ и при этомъ выдѣляется довольно совершенно. Ник-
кель и кобальтъ выдѣляются лучше всего сѣрнистымъ аммоніемъ
изъ среднихъ или щелочныхъ растворовъ. Осадки сѣрнистаго
никкеля и кобальта нѣсколько склонны окисляться на воздухѣ
(въ сѣрнокислую соль). Если ихъ еще влажными обрабатывать
уксусной кислотой, то они не растворяются, какъ и цинкъ.
Примѣсь къ сѣрнистому цинку одного изъ ихъ сѣрнистыхъ сое-
диненій узнается при этихъ обстоятельствахъ по тому, что оса-
докъ не чисто бѣлаго, а сѣраго цвѣта, въ присутствіи же мало
мальски большихъ количествъ — темносѣраго, даже черносѣраго
цвѣта. Въ растворахъ ѣдкаго кали, ѣдкаго и углекислаго

¹⁾ См. о кобальтѣ еще новую работу *Зигена* въ N. Repertor. f. Pharm.,
1873, т. 22, стр. 307.

амміака, сѣрнистаго аммонія и сѣрнистыхъ щелочей эти осадки нерастворимы; но они растворяются въ концентрированной соляной и азотной кислотахъ, умѣренно разведенной сѣрной и въ растворѣ синеродистаго калия.

Эти кислые растворы содержатъ соли закиси взятой кислоты; растворы никкеля зеленоватаго цвѣта, кобальта — красноватаго. При выпариваніи ихъ они даютъ соотвѣтственную зеленую или красную соль въ остаткѣ. При нагрѣваніи послѣдняго до улетучиванія всей воды зеленое окрашиваніе солей никкеля переходитъ въ желтое, а красное кобальта — въ синее.

§ 476. Растворы даютъ слѣдующія реакціи:

А. Никкель.

1) Ёдка щелочи даютъ бѣлый гидратъ закиси, растворимый въ амміакѣ съ синимъ цвѣтомъ (подобнымъ мѣдному), но выдѣляющійся снова отъ примѣси большаго количества ёдкаго натра (кобальтъ не выдѣляется изъ такого амміачнаго раствора).

2) Ёдкій и углекислый амміакъ даютъ осадокъ и растворяютъ его въ избыткѣ голубымъ цвѣтомъ.

3) Углекислыя щелочи осаждаютъ свѣтлозеленую основную углекислую закись никкеля, нерастворимую въ ихъ избыткѣ, но растворимую въ ёдкомъ и углекисломъ амміакѣ.

4) Желтая кровавая соль даетъ свѣтлозеленый осадокъ.

5) Синеродистый калий осаждастъ яблочнозеленый синеродистый никкель, растворимый въ избыткѣ осаждающаго средства и снова осаждаемый изъ этого раствора соляною кислотою (кобальтъ не осаждается ею въ этомъ случаѣ). Изъ раствора въ синеродистомъ калиѣ съ примѣсью ёдкаго кали никкель осаждается пропусканіемъ въ растворъ хлора (кобальтъ не осаждается).

6) Щавелевая кислота медленно осаждастъ зеленую щавелевокислую соль никкеля, трудно растворимую въ избыткѣ ея, но легко растворимую въ ёдкомъ амміакѣ. При стояніи на воздухѣ соль эта выдѣляется снова (кобальтъ не выдѣляется при этихъ обстоятельствахъ или, по крайней мѣрѣ, очень медленно).

7) Хлорноватистокислый натръ осаждастъ изъ среднихъ растворовъ черно-синій гидратъ окиси. (Въ присутствіи углекислаго барита онъ осаждается только постепенно — отличіе отъ ко-

бальта). Этот гидрат растворимъ въ уксусной кислотѣ, разведенной азотной и ѣдкомъ амміакѣ. Отъ прибавленія хлорноватистокислаго натра къ уксуснокислымъ растворамъ закиси никкеля на холодѣ не образуется осадка, но гидратъ окиси никкеля осѣдаетъ при кипяченіи въ видѣ черно-синяго осадка. При одновременномъ присутствіи кобальта осадокъ (кобальта и никкеля) выдѣляется только послѣ нѣйтрализованія водою.

8) Въ очень разведенныхъ растворахъ солей никкеля калиумъ-сульфокарбонатъ производитъ розовое окрашиваніе, въ концентрированныхъ — бурокрасное. Чувствительность этой реакціи, по Брауну, настолько значительна, что ею можетъ быть еще открыта 0,00001 грм. никкеля въ 1 к. с. жидкости.

9) Стеклышко фосфорнокислаго натра и буры окрашивается солями никкеля въ обильномъ пламени красноватымъ цвѣтомъ. Олово обезцвѣчиваетъ стеклышко. Съ содою на углѣ никкель возстановляется въ бѣлый магнитный металлическій порошокъ.

10) Амміачный растворъ сѣрнокислой закиси никкеля, подвергнутый электролитическому опыту, описанному при мѣди (§ 435), даетъ, подобно мѣди, полное выдѣленіе никкеля (см. Джиббсъ, I. с.).

В. Кобальтъ.

1) Ёдкія щелочи даютъ синій осадокъ, скоро зеленѣющій, а, наконецъ, становящійся сине-зеленымъ. Осадокъ растворимъ въ ѣдкомъ амміакѣ, присутствіе котораго или солей его препятствуетъ осажденію кобальта.

2) Ёдкій амміакъ даетъ синій, потомъ зеленѣющій осадокъ. Осадокъ этотъ растворяется въ избыткѣ амміака сначала буроватымъ цвѣтомъ, затѣмъ растворъ темнѣетъ и, наконецъ, становится на воздухѣ краснаго краснаго цвѣта. Ёдкій натръ въ послѣднемъ растворѣ не даетъ осадка. Хлористый аммоній препятствуетъ первоначальному осажденію амміакомъ.

3) Углекислыя щелочи осаждаютъ основную соль кобальта краснаго цвѣта персиковыхъ цвѣтовъ.

4) Углекислый амміакъ производитъ ту же реакцію, но прилитый въ избыткѣ даетъ красновато-фіолетовый растворъ. Хлористый аммоній препятствуетъ осажденію.

Объ отдѣленіи *никкеля* и *кобальта* было говорено уже выше. (§ 476, А, 5).

Если произойдетъ смѣшеніе кобальта и никкеля съ желѣзомъ по причинѣ чернаго окрашиванія ихъ сѣрнистыхъ соединений, то сѣрнистую соль желѣза можно отдѣлить, какъ при цинкѣ, уксусной кислотой. Кромѣ того, можно еще отдѣлить желѣзо изъ холоднаго раствора въ видѣ окиси его прибавленіемъ фосфорно-кислаго и уксуснокислаго натра, тогда какъ кобальтъ и цинкъ останутся въ фильтратѣ.

§ 478. О количественномъ опредѣленіи *никкеля* и *кобальта* см. въ руководствѣ къ количественному анализу Фрезеніуса. Оба металла могутъ быть осаждены въ видѣ закиси изъ подогрѣтыхъ растворовъ ихъ солей закиси, при отсутствіи амміачныхъ солей, ѣдкимъ натромъ (или баритовой водой, при отсутствіи сѣрной кислоты). Осадокъ отфильтровывается, накаливается и взвѣшивается. 100 частей осадка содержатъ 78,62 металла (извѣстно, что атомные вѣсы никкеля и кобальта равны). Полученная закись можетъ быть представлена, какъ *corpus delicti*.

Желѣзо.

§ 479. Вѣроятно нерѣдко были попытки отравленія солями желѣза, такъ какъ нѣкоторые изъ солей его, напр., *железный купоросъ*, считаются публикою болѣе ядовитыми, чѣмъ онѣ суть на самомъ дѣлѣ. Но случаи смертельнаго исхода отъ такихъ на-мѣренныхъ отравленій очень рѣдки ¹⁾. Говорили о нѣкоторыхъ случаяхъ случайнаго отравленія желѣзными препаратами, именно чернилами, но мнѣ кажется, что въ большинствѣ этихъ случаевъ мало обращали вниманія на вопросъ, зависить ли здѣсь дѣйствіе отъ дубильнокислаго желѣза или не участвуютъ ли при этомъ и другія вредныя подмѣси. Въ торговлѣ встрѣчаются нерѣдко чернила, содержащія значительныя количества мѣднаго купороса; точно также и въ такъ называемыхъ ализариновыхъ чернилахъ находится много щавелевой кислоты, а въ

¹⁾ Очень можетъ быть, что въ нѣкоторыхъ случаяхъ дѣйствіе зависѣло не отъ одного желѣза, такъ какъ преимущественно доступный публикѣ *железный купоросъ* содержитъ значительное количество сѣрвокислыхъ окисей цинка, мѣди и свинца и даже соединенія мышьяка.

нѣкоторыхъ мѣстахъ недобросовѣстные фабриканты для предохраненія товара отъ плѣсени прибавляютъ къ нему сѣдему.

§ 480. Въ до сихъ поръ наблюдавшихся отравленіяхъ желѣзомъ для этого служили слѣдующія растворимыя соли: *сѣрно-кислая закись желѣза, хлористое и полуторохлористое желѣзо*. Однако, неизвѣстно еще ни одного случая дѣйствительнаго отравленія, которое было бы произведено нерастворимыми въ водѣ солями желѣза, какъ то: *гидратомъ окиси желѣза, сѣрнистымъ желѣзомъ* (обѣ употребляютъ, какъ противоядія) или *металлическимъ желѣзомъ*. Кажется, что поступленіе послѣдняго въ кровообращеніе очень ограничено, и даже, что большинство растворимыхъ соединений его переходитъ скоро въ нерастворимыя и что только относительно малая часть ихъ поступаетъ въ кровь. Однако, не слѣдуетъ умалить поступленіе ихъ въ кровь. Если замѣчается, что гораздо большая часть введеннаго желѣза выносятся опять съ испражненіями, то этимъ еще не доказано, что желѣзо не попало на время въ кровь и не выдѣлилось опять изъ нея въ кишки съ желчью или съ другими секретами органовъ ¹⁾.

Дѣйствіе растворимыхъ солей желѣза, какъ закиси, такъ и окиси, на бѣлки несомнѣнно. Мичерлихъ и др. представили для этого доказательства. Мичерлихъ, Бернаръ и Бухгеймъ признали также, что соли закиси, бывшія въ желудкѣ, переходятъ въ двѣнадцатиперстной кишкѣ въ соли окиси ²⁾. На дальнѣйшемъ пути въ кишкахъ желѣзо превращается, во всякомъ случаѣ, въ односѣрнистое и выдѣляется въ такомъ видѣ. Испражненія окрашиваются имъ въ черно-зеленый цвѣтъ. Вредное дѣйствіе большихъ дозъ растворимыхъ солей желѣза, можетъ быть, происходитъ отъ того, что значительная часть слизистой оболочки желудка сразу поражается, насколько соли его образуютъ альбуминаты. Патолого-анатомическія измѣненія послѣ отравленія желѣзомъ еще недостаточно изслѣдованы. Растворимыя соли окиси желѣза дѣйствуютъ, кажется, сильнѣе, чѣмъ соотвѣтственные соли закиси. Изъ нихъ слѣдуетъ обратить вниманіе, кромѣ употребляемаго въ медицинѣ и техникѣ *полуторохлористаго же-*

¹⁾ См. Сообщенія *Жанеля* въ Journ. de Pharm. d'Anvers, 1869, стр. 255.

²⁾ Объясненіе этого случая см. у *Бухгейма* въ Arzneimittellehre, 2-е изд., 1859, стр. 216.

лѣза, на *сѣрниокислую* и *азотнокислую соли*, употребляемыя особенно въ красильныхъ и ситце-машинныхъ фабрикахъ. Въ іодистомъ желѣзѣ, прописываемомъ, какъ лѣкарство, соединяется дѣйствіе желѣза и связаннаго съ нимъ іода. О двойныхъ синеродистыхъ соляхъ желѣза сказано при ціанѣ.

§ 481. Трудно будетъ рѣшить химическимъ или медицинскимъ путемъ вопросъ, произошло ли въ извѣстномъ случаѣ отравленіе желѣзными препаратами, если не могутъ быть представлены другія юридическія данныя. Признаки отравленія желѣзомъ бываютъ мало выражены. Химическое открытіе желѣза можетъ имѣть только тогда значеніе, когда подозрѣніе въ отравленіи явилось довольно рано и, кромѣ того, когда располагаютъ рвотою и испраженіями. Но такъ какъ желѣзо находится почти во всѣхъ частяхъ животнаго организма и, кромѣ того, во всѣхъ принимаемыхъ нами пищевыхъ средствахъ растительнаго и животнаго царства, то химикъ можетъ ограничиться доказательствомъ того, что въ изслѣдуемомъ имъ объектѣ желѣзо находится въ болѣебольшомъ количествѣ, чѣмъ оно встрѣчается въ нормальномъ состояніи. Предоставить доказательства, что открытый избытокъ желѣза не случайный и что онъ не попалъ въ тѣло въ видѣ лѣкарства или противоядія въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ предполагали первоначально отравленіе мышьякомъ, не подлежитъ его компетентности. Такъ какъ даже и при значительномъ введеніи желѣза въ организмъ мочою выводится только очень незначительное количество его, то поэтому, при подозрѣваемомъ отравленіи желѣзомъ нельзя многого ожидать отъ химическаго изслѣдованія мочи. Такъ какъ и при смертельномъ исходѣ отравленія онъ наступаетъ недостаточно скоро, то, по крайней мѣрѣ, во многихъ случаяхъ мало надежды на химическое изслѣдованіе кишечника. При нахожденіи его въ печени, желчи и проч., въ количествѣ болѣебольшомъ, чѣмъ обыкновенно, оно все-таки не бываетъ настолько громадно увеличено, чтобы несомнѣнно указывало на отравленіе. Какъ рѣшающіе здѣсь предметы изслѣдованія, кромѣ остатковъ пищи и проч., важны, какъ уже сказано, еще испраженія и рвота. Очень важно, если химикъ можетъ получить простымъ извлеченіемъ водою или діализомъ остатковъ пищи, рвоты и содержимаго желудка еще значительныя количества употребленной для отравленія растворимой соли желѣза.

Относительно нормальнаго содержанія желѣза въ отдѣльныхъ органахъ животнаго организма см. у Горупъ-Безанецъ въ его *Lehrbuch der physiologischen Chemie*.

§ 482. Изъ предъидущаго видно, насколько рѣдко можетъ встрѣтиться судебному химику отравленіе желѣзомъ, но здѣсь, однако, слѣдуетъ указать на то, что почти вездѣ, при судебныхъ изслѣдованіяхъ, онъ натолкнется на этотъ металлъ и что онъ можетъ дать поводъ къ нѣкоторымъ неудобствамъ или ошибкамъ. Мы уже указали при мышьякѣ на такого рода неудобства и обратили вниманіе на мѣры предосторожности при мѣди, цинкѣ, никкелѣ и кобальтѣ, необходимыя для избѣжанія смѣшенія или замаскированія реакцій указанныхъ металловъ.

§ 483. При желѣзѣ точно также отдѣленіе отъ органическихъ веществъ легко удастся обработкой хлорноватокислымъ кали, при которой большинство желѣзныхъ препаратовъ и, навѣрное, въ бѣльшемъ количествѣ, чѣмъ всѣ другія, на которые намъ слѣдуетъ обратить вниманіе, перейдутъ въ растворъ. Кромѣ того, можно безъ опасенія произвести вспышку и даже во многихъ случаяхъ возможны хорошіе результаты отъ сжиганія органической смѣси. Только въ томъ случаѣ, гдѣ находится очень много аммоніачныхъ солей и хлоридовъ можетъ желѣзо улетучиваться при сжиганіи органическихъ веществъ. Вообще слѣдуетъ совѣтовать отыскивать желѣзо въ золѣ при опредѣленіи большинства веществъ.

Послѣ разрушенія органическихъ тѣлъ хлорноватокислымъ кали съ соляной кислотой или вспышкой съ хлорноватокислыми и азотнокислыми солями, въ остаткѣ надо искать желѣзо въ видѣ окиси и солей окиси, такъ какъ даже и при полномъ превращеніи такой смѣси въ золу, бѣльшая часть или все желѣзо находится въ остаткѣ въ видѣ окиси его. Въ послѣднемъ случаѣ его растворяютъ продолжительнымъ кипяченіемъ съ концентрированной соляной кислотой, потому что изъ этого раствора хлористыя соли не улетучиваются при выпариваніи. Если была произведена вспышка, то прежде, чѣмъ приступить къ дальнѣйшему изслѣдованію, слѣдуетъ удалить избытокъ хлорноватой кислоты, азотной и азотистой.

§ 484. При обработкѣ *кислаго раствора окиси желѣза* сѣроводородомъ, сѣрнистое желѣзо не выпадаетъ, всё равно, зависитъ

ли кислая реакція отъ органическихъ или неорганическихъ кислотъ. Но соль окиси возстановляется въ соль закиси, а сѣра сѣрнистаго водорода выдѣляется. Я уже при мышьякѣ указалъ (§ 356), что въ нѣкоторыхъ случаяхъ есть основаніе препятствовать такому процессу, и тамъ-же я указалъ на средство, употребляемое для этого. Такъ какъ сѣроводородъ даже изъ очень слабыхъ уксуснокислыхъ растворовъ желѣза не осаждаетъ послѣдняго, то этимъ можно воспользоваться для избѣжанія смѣшенія съ талліемъ, кобальтомъ, никелемъ и примѣсами къ сѣрнистому цинку.

Изъ амміачныхъ растворовъ сѣрнистый водородъ (а изъ среднихъ сѣрнистый аммоній) осаждаетъ все желѣзо въ видѣ зелено-чернаго сѣрнистаго соединенія. Осадокъ окисляется очень легко на воздухѣ, а потому его слѣдуетъ отфильтровать возможно скорѣе и безъ доступа воздуха промывать кипяченой водою, сначала содержащей немного сѣрнистаго аммонія, а потомъ чистой.

§ 485. Сѣрнистое желѣзо нерастворимо въ сѣрнистомъ аммоніѣ, ѣдкомъ амміакѣ и ѣдкомъ кали, но легко растворяется, при выдѣленіи сѣроводорода, въ разведенныхъ минеральныхъ кислотахъ и умѣренно разведенной уксусной кислотѣ. Обыкновенно берутъ для этого соляную или сѣрную кислоты. *Сильже-приготовленный растворъ* (песодержащій воздуха и еще неокислившійся) содержитъ безцвѣтную соль закиси желѣза и даетъ слѣдующія реакціи:

1) Ёдкія и углекислыя щелочи даютъ бѣлые осадки гидрата закиси желѣза или основной углекислой закиси желѣза; эти соединенія чрезвычайно быстро поглощаютъ кислородъ и окрашиваются образующеюся окись-закисью желѣза сначала въ зеленый цвѣтъ, потомъ, перейдя въ гидратъ окиси, въ бурый. Ёдкій амміакъ осаждаетъ не вполнѣ, а въ присутствіи большихъ количествъ хлористаго аммонія въ началѣ и вовсе не осаждаетъ. Углекислый баритъ не осаждаетъ желѣза, даже въ присутствіи уксуснокислаго кали.

2) Желтая кровяная соль осаждаетъ изъ кислыхъ растворовъ бѣлый, быстро синѣющій осадокъ; фосфорнокислый натръ даетъ въ среднихъ растворахъ бѣлый осадокъ, скоро принимающій сѣро-голубое окрашиваніе.

3) Красная кровяная соль даетъ въ кислыхъ растворахъ тотчасъ темносиній осадокъ турбулентной сипи.

4) Дубильная кислота, послѣ происшедшаго окисленія нѣкоторой части, окрашивается синимъ, даже сине-чернымъ цвѣтомъ.

5) Хлористое золото восстанавливается уже на холодѣ въ металлическое золото. Изъ азотнокислой окиси серебра точно также выдѣляется металлъ. Растворъ марганцевокислаго кали восстанавливается и обезцвѣчивается солями закиси желѣза (растворы солей желѣза слѣдуетъ подкислять сѣрной кислотой).

Соли закиси желѣза безцвѣтны или (если подмѣшаны хотя бы лишь очень малые количества солей окиси) зеленоваты, предполагая, что кислота не обуславливаетъ какого-нибудь другого окрашивания. При кипяченіи ихъ растворовъ съ избыткомъ соляной кислоты и хлорноватокислымъ кали или съ царской водкой, а также при пропускании хлора онѣ переходятъ въ соли окиси желѣза. Окрашивание послѣднихъ солей и ихъ растворовъ бываетъ обыкновенно желтое: нѣкоторыя соли въ сухомъ видѣ безцвѣтны, но даютъ желтые растворы. Немногія растворяются въ жидкостяхъ, не окрашивая ихъ (азотнокислыя соли). Уксуснокислыя и меконвокислыя соли, роданистое желѣзо и нѣкоторыя другія соединенія даютъ темнокровяно-красные растворы. Съ нѣкоторыми солями можно получить желтые или кроваво-красные растворы, смотря при какой температурѣ ихъ растворяютъ.

Растворъ окиси желѣза даетъ слѣдующія реакціи:

1) Ыдкія щелочи и амміакъ, углекислыя щелочи и амміакъ, известь и баритъ осаждаютъ бурый гидратъ окиси желѣза; это получается также и при нагрѣваніи разведеннаго раствора, содержащаго свободную уксусную кислоту (прибавляютъ столько уксуснокислаго кали, чтобы насытить всѣ минеральныя кислоты и чтобы осталась только свободною одна уксусная кислота). Хлористый аммоній не препятствуетъ осажденію. Виннокаменная кислота и бѣлокъ мѣшаютъ осажденію желѣза ѣдкими и углекислыми щелочами и ѣдкимъ амміакомъ.

2) Дѣйствіе сѣрнистаго водорода уже описано. Сѣрнистый аммоній осаждаетъ и здѣсь сѣрнистое желѣзо и въ тоже время свободную сѣру.

3) Желтая кровяная соль производитъ темно-синій осадокъ

(берлинская лазурь), растворимый въ щавелевой кислотѣ и виннокаменнокисломъ амміакѣ.

4) Красная кровяная соль ¹⁾ окрашиваетъ растворъ бурнымъ цвѣтомъ, но не даетъ въ началѣ осадка.

5) Роданистый калий окрашиваетъ растворъ въ присутствіи свободной соляной кислоты кроваво-краснымъ цвѣтомъ; жидкость обезцвѣчивается ѣдкимъ кали, по наступленіи щелочной реакціи. Соляная кислота восстанавливаетъ опять красное окрашивание, щавелевая кислота мѣшаетъ реакціи роданистаго калия. При взбалтываніи съ эфиромъ, красное вещество переходитъ въ послѣдній, и потому чрезвычайно малые количества, исчезающія въ большой массѣ жидкости, могутъ быть сдѣланы видными.

6) Растворы, содержащіе немного свободной соляной кислоты, также окрашиваются отъ уксуснокислаго кали или амміака красно-бурнымъ цвѣтомъ, но менѣе рѣзко. Эти уксуснокислые растворы, особенно если они разведены, выделяютъ при кипяченіи гидратъ окиси желѣза. Растворъ метанонокислой окиси желѣза, какъ было уже упомянуто, также кроваво-краснаго цвѣта. Отъ салициловой кислоты получается фіолетовое окрашивание.

7) Дубильная кислота производитъ въ среднихъ или слабокислыхъ растворахъ извѣстное чернильное окрашивание, исчезающее отъ прибавленія кислоты.

8) Янтарнокислый натръ даетъ въ среднихъ растворахъ бурокрасный осадокъ. Бензойно-кислый натръ даетъ обыкновенно свѣтло бурый осадокъ.

Соли желѣза окрашиваютъ стеклышко буры или фосфорной соли въ восстановительномъ пламени бутылочно-зеленымъ цвѣтомъ, а въ окислительномъ—желтымъ, даже желтовато-краснымъ; послѣднее окрашивание пропадаетъ совсѣмъ или отчасти при охлажденіи.

Восстанавливающія вещества, напр., цинкъ въ слабоподкисленномъ растворѣ потомъ сѣрнистая кислота (см. выше) восстанавливаютъ соли окиси въ соли закиси.

§ 486. *Металлическое желѣзо* отличается своимъ сѣрымъ цвѣтомъ и слабымъ металлическимъ блескомъ, какъ оно обыкновенно представляется. Въ

¹⁾ Растворъ долженъ быть свѣжеприготовленный. Долго стоявшій растворъ даетъ обыкновенно зелено-синій осадокъ.

медицинѣ оно употребляется въ видѣ мелкаго порошка (*pulvis ferri*, *Imatura martis*) или въ формѣ *ferrum hydrogenio reductum*. Последнее представляет мелкій, бархатисточерный порошокъ безъ металлическаго цвѣта. Оба притягиваются магнитомъ; при нагреваніи на воздухѣ они сгораютъ въ окись съ закипью. Въ разведенныхъ кислотахъ, даже органическихъ, они легко растворяются; даже вода, содержащая углекислоту, растворяетъ желѣзо. Тѣкій аммиакъ дѣйствуетъ быстро, образуя въ началѣ, вѣроятно, растворимое соединеніе закиси, которое поглощаетъ впоследствии кислородъ и образуетъ нерастворимый гидратъ окиси, осаждающійся при этомъ.

Закись желѣза очень нестойка. *Ferrum oxydulatum nigrum* прежнихъ формацей состоитъ главнымъ образомъ изъ закиси съ окисью желѣза.

Изъ солей закиси желѣза, употребляемыхъ въ медицинѣ, я называю *основную углекислую соль* (употребляемая, какъ *ferrum carbonicum saccharatum* или, какъ составная часть нилюль Валье). Эта соль въ томъ видѣ, какъ она употребляется, содержитъ въ большемъ или меньшемъ количествѣ окись.

Сѣрникоислая закись желѣза (желѣзный или зеленый купоросъ, *ferrum sulfuricum*) кристаллизуется зелеными моноклиноэдрическими кристаллами съ 7лями кристаллизационной воды. Она легко растворяется въ водѣ (приблизительно въ 1½ частяхъ холодной воды); выѣтривается на воздухѣ, легко окисляется, особенно въ водномъ растворѣ, и при нагреваніи отдаетъ сначала воду, потомъ сѣрную и азотную кислоты, оставляя, наконецъ, окись желѣза (*carpi mortuum*).

Однохлористое желѣзо (*ferrum chloratum* или *muraticum oxydulatum*) есть безцвѣтная легко растворимая соль, наклонная съ окисленіемъ становиться зеленою, а потомъ бурюю. Особенно въ водномъ растворѣ она очень плохо сохраняется. Эта соль входитъ въ составъ *spiritu sulfurico-aetherei martis* (*tinctura tonico nervina Bestuschelli*), а также въ видѣ *tinctura ferri chlorati* (съ виннымъ спиртомъ и *mel despumatum*).

Окись желѣза красно-бурого цвѣта употреблялась прежде иногда, какъ лекарство, но такъ какъ она совершенно нерастворима въ разведенныхъ кислотахъ, то ее оставили, какъ недействующую. *Бурый мораль окиси* (*ferrum oxydulatum hydricum*, его прежде называли ошибочно *ferrum carbonicum*) бурого цвѣта, аморфенъ и въ такомъ случаѣ легко растворимъ въ разведенныхъ кислотахъ, или кристаллическъ и тогда трудно растворимъ. Съ углекислымъ натромъ онъ сдѣлывается въ оливково-зеленую массу, изъ которой выдѣляется водой. Его нейтральная *сѣрникоислая соль* (имѣется готовою въ аптекахъ для приготовленія *antidoti Fuchsii*) нерастворима въ водѣ. Его нитрофосфорная и фосфорная соли нерастворимы въ водѣ, но растворимы въ соляной кислотѣ. Здѣсь я еще укажу на нѣкоторые употребляемые въ медицинѣ, простые и двойные соли окиси желѣза съ виннокаменной или лимонной кислотой (*ferrokali tartaricum*, *tartarus ferratus* — *ferrum citricum ammoniacum* и проч.). Реакція желѣза въ нихъ затѣмняется присутствіемъ данной кислоты. Поэтому для производства реакцій слѣдуетъ предварительно разрушить органическое вещество сжиганіемъ. О наклонности *уксуснокислой закиси желѣза* (*liquor ferri acetici* и *tinctura martis Klaprothi*) распадаться при нагреваніи его растворовъ было уже выше указано. Замѣательныя свойства имѣютъ употребляемые теперь въ медицинѣ коллоидные виды окиси желѣза и сахарной окиси желѣза. Реакціи на обыкновенную окись желѣза наступаютъ

у нихъ медленно или вовсе не наступаютъ. Только при нагреваніи раствора съ соляной кислотой проявляется эта особенность.

Полуторохлористое желѣзо представляетъ въ видѣ *ferrum sesquichloratum sublimatum* кристаллическіе листочки съ металлическимъ блескомъ; содержитъ воду, оно представляется желтымъ, даже желто-бурымъ, лучистокристаллическимъ. Полуторохлористое желѣзо растворяется очень легко въ водѣ (если не подмѣшавъ къ нему трудно растворимый оксихлоридъ) — *liquor ferri sesquichlorati*, *oleum martis*, а также и въ винномъ спиртѣ (*linctura ferri sesquichlorati*). Растворы бурнаго цвѣта, а при разведеніи желтаго. Съ хлористымъ аммоніемъ оно даетъ желтую, кристаллическую двойную соль (*ferrum-ammonium sesquichloratum*).

О синеродистыхъ соединеніяхъ желѣза и о іодистомъ желѣзѣ мы сообщимъ ниже.

§ 487. *Количественное опредѣленіе желѣза* дѣлается обыкновенно въ видѣ окиси его. Для этого готовятъ себѣ растворъ, въ которомъ бы не было металловъ, осаждаемыхъ ѣдкимъ аммоніемъ, и въ которомъ мы убѣждены, что кипяченіемъ съ хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой все желѣзо превратилось въ окись. Въ такой, неслишкомъ концентрированный, растворъ прибавляютъ большой избытокъ хлористаго аммонія, затѣмъ въ кипящую жидкость приливаютъ ѣдкаго аммоніака до небольшого избытка, отчего осаждается гидратъ окиси желѣза. Его быстро отфильтровываютъ, переносятъ съ фильтра въ бокалъ, промываютъ отстаиваніемъ и помѣщаютъ, наконецъ, возможно чистый осадокъ на фильтру. Фильтра въ послѣдствіи сжигается, и зола ея накаливается вмѣстѣ съ гидратомъ окиси желѣза. Остатокъ — безводная окись желѣза — взвѣшивается. При производствѣ вышеописаннымъ образомъ окись мѣди (см. мѣдь, § 445), окиси цинка, никеля, кобальта и закись марганца не выпадаютъ вмѣстѣ; ихъ можно отыскать и опредѣлить въ фильтратѣ. Вмѣстѣ съ желѣзомъ могли бы перейти окись алюминія и фосфорная кислота; послѣдняя въ такихъ опытахъ рѣдко отсутствуетъ вполне. Чтобы отдѣлить отъ нихъ окись желѣза, слѣдуетъ превратить прокаленный осадокъ въ мелкій порошокъ, смѣшать съ шестернымъ вѣсомъ углекислаго натра и накаливать смѣсь въ платиновомъ тиглѣ на паяльномъ столѣ до полученія однообразной текущей массы, которую, по охлажденіи, кипятятъ съ водой. Фосфорная кислота и окись алюминія, обѣ въ соединеніи съ натромъ, растворяются въ водѣ, окись желѣза остается нерастворенной. Ее кипятятъ съ новымъ количествомъ воды до тѣхъ поръ, пока ничего болѣе не

переходить въ растворъ, отфильтровываютъ, фильтру сжигаютъ и накалываютъ остатокъ, состоящій только изъ чистой окиси желѣза. 100 частей окиси желѣза отвѣчаютъ 70 частямъ металлическаго желѣза. Какъ *corpus delicti*, представляютъ порцію окиси желѣза вмѣстѣ съ берлинскою лазурью, полученною осажденіемъ кровяной солью.

Титрованіемъ можно также опредѣлить очень точно количество желѣза. Это обыкновенно производится такъ: въ сѣрнокисломъ растворѣ цинкъ возстановляетъ окись желѣза въ закись, количество которой высчитываютъ изъ количества титрованного раствора марганцовокислаго кали, употребленнаго для переведенія закиси въ окись. О приготовленіи необходимыхъ титровъ и подробностяхъ выполненія см. въ Руководствѣ титрованія Мора или въ Руководствѣ къ количественному анализу Фрезе-піуса.

Марганецъ.

§ 488. О дѣйствіи марганца или, по крайней мѣрѣ, соединений его нисшихъ окисловъ можно, по видимому, сказать тоже самое, что и о желѣзѣ. Отравленія закисью марганца и солями окиси до сихъ поръ едва ли были наблюдаемы на людяхъ. Точно также я не знаю ни одного случая, гдѣ бы при судебно-медицинскомъ изслѣдованіи найдена была марганцовая кислота, не смотря на разнообразное примѣненіе, которое она въ послѣднее время получила въ технику и медицину и которое могло бы, кажется, подавать поводъ къ отравленіямъ по ошибкѣ. По всей вѣроятности, значительныя количества марганцовой кислоты и ея солей, будучи введены въ желудокъ, должны бы причинить вредныя послѣдствія. Эта кислота обладаетъ сильною склонностію возстановляться и окислять другія вещества насчетъ освобождаемаго ею кислорода.

§ 489. Марганецъ можетъ также считаться *постоянною составною частию животнаго организма* (объ этомъ см. у Горупъ-Безапца *Lehrbuch der physiol. Chemie*). Равнымъ образомъ и во многихъ растеніяхъ также найдены слѣды марганца. Можно сказать положительно, что почти во всѣхъ животныхъ и растительныхъ органахъ, въ которыхъ доказано было присутствіе марганца, содержаніе его было гораздо меньше, чѣмъ содержаніе желѣза.

§ 490. Обь отдѣленіи марганца можно сказать тоже самое, что и обь отдѣленіи желѣза. Отъ металловъ группы мышьяка, мѣди и цинка отдѣлить его также легко, какъ и желѣзо. При осажденіи сѣрнистаго желѣза изъ щелочной жидкости долженъ быть осажденъ и сѣрнистый марганецъ; послѣдній склоненъ къ окисленію еще больше, чѣмъ сѣрнистое желѣзо. Раздѣленіе обоихъ металловъ, желѣза и марганца можетъ быть производимо по правиламъ, изложеннымъ уже въ главѣ о количественномъ опредѣленіи желѣза. Осадокъ, полученный отъ сѣроводорода, или вообще массу, содержащую оба металла, растворяютъ въ соляной кислотѣ, затѣмъ окисляютъ желѣзо хлорноватокислымъ кали и изъ кипящаго раствора, содержащаго много напатыря, осаждаютъ гидратъ окиси желѣза прибавленіемъ незначительнаго избытка амміака, а въ фильтратѣ опредѣляютъ марганецъ. Если для послѣдней цѣли употребляютъ сѣроводородъ, то слѣдуетъ ожидать появленія осадка сѣрнистаго марганца, имѣющаго *мясной цвѣтъ*. Порція этого осадка можетъ быть представлена, какъ *corpus delicti*.

Если предпочитаютъ удалять органическія вещества сжиганіемъ, то можно также опредѣлить въ золѣ марганецъ, сплавляя въ серебрянномъ тиглѣ небольшое количество ея съ небольшимъ же количествомъ соды и селитры ¹⁾. Если содержаніе марганца было очень незначительно, то сплавъ по охлажденіи долженъ окраситься отъ присутствія марганцовокислой соли въ *зеленый цвѣтъ*. Если же по причинѣ значительнаго содержанія марганца получится яркое зеленое окрашиваніе, то можно надѣяться, что послѣ растворенія сплава въ водѣ и прибавленія небольшого количества азотной кислоты жидкость окрасится въ *фіолетово-красный цвѣтъ* (марганцовая кислота). Если часть золы прокипятить съ азотной кислотой и прибавить затѣмъ перекиси свинца, то, по удаленіи кипяченіемъ всего хлора, освободившагося изъ хлористыхъ соединений, избытокъ перекиси свинца даетъ кислородъ для образованія марганцовой кислоты, которую легко узнать по красивому красно-фіолетовому цвѣту, приобретаемому жидкостью. Растворъ полученный изъ сѣрнистаго марганца помощью

¹⁾ Стекляныхъ и фарфоровыхъ сосудовъ должно избѣгать, такъ какъ они по большей части сами содержатъ марганецъ.

азотной или сѣрной кислоты, даетъ при кипяченіи съ избыткомъ азотной кислоты и перекисью свинца ¹⁾ ту-же реакцію.

§ 491. Что касается до остальныхъ важныхъ *реакцій* растворовъ (закиси) марганца, то я упомяну еще о слѣдующихъ:

1) Щелочи осаждаютъ бѣлый гидратъ закиси, который на воздухѣ быстро бурѣетъ (въслѣдствіе окисленія). Амміакъ осаждаетъ невольный, а въ присутствіи значительнаго количества хлористаго аммонія онъ сначала даже вовсе не осаждаетъ.

2) Углекислыя щелочи осаждаютъ бѣлую основную углекислую закись марганца. Углекислый баритъ не даетъ осадка.

3) Желтая кровяная соль даетъ бѣлый осадокъ.

4) Красная кровяная соль даетъ бурый осадокъ.

5) Соли хлорноватистой кислоты и хлоръ даютъ въ присутствіи щелочей почти совершенно черную перекись марганца.

Стекла изъ буры и фосфорной соли окрашиваются марганцемъ въ аметистовой цвѣтъ.

Соли закиси марганца безцвѣтны или имѣютъ блѣднокрасноватый цвѣтъ, если только присутствіе кислоты не сообщаетъ имъ другаго окрашиванія. Въ медицинѣ иногда употребляются *строннокислая* и *солянокислая соли*.

§ 492. *Окись марганца* представляетъ весьма слабое основаніе, и соли ея легко возстановляются. Бѣдное кали осаждаетъ ее изъ растворовъ солей въ видѣ бурого осадка. Растворы солей по большей части имѣютъ явственный красный цвѣтъ. Ни одно изъ соединений этой окиси не имѣетъ пока для насъ никакого значенія.

Перекись марганца имѣетъ черный цвѣтъ, нерастворима въ водѣ; въ нагрѣтой разведенной соляной кислотѣ растворяется съ выдѣленіемъ хлора, а въ нагрѣтой концентрированной сѣрной — съ выдѣленіемъ кислорода.

Болѣе, чѣмъ сомнительно, произошло ли отравленіе въ Глазгоу, о которомъ рассказываетъ Кристисонъ (1. с.), дѣйствительно отъ этого вещества. А priori надо полагать, что это трудно растворимое соединеніе не подвергается въ организмѣ

¹⁾ За испытаніемъ перекиси свинца можно употреблять сурьму, но при этомъ необходимо помнить, что жидкость, послѣ того какъ осадетъ избытокъ прибавленнаго свинцоваго соединенія, должна представлять упомянутое окрашиваніе.

никакимъ измѣненіямъ и не можетъ причинить никакихъ разстройствъ.

Марганцовая кислота и ея соли отличаются яркимъ фіолетово-краснымъ цвѣтомъ своихъ растворовъ и тѣмъ еще, что въ присутствіи свободныхъ кислотъ легко обезцвѣчиваются возстановляющими веществами (превращаясь въ соль закиси). Дѣйствуя при отсутствіи кислотъ на органическія вещества, онѣ часто сначала окрашиваются въ зеленый цвѣтъ, превращаясь временно въ марганцовистокислыя соли, а затѣмъ нерѣдко образуется бурый осадокъ перекиси марганца.

При отравленіи марганцовой кислотой, понятно, едва ли можно надѣяться найти даже и слѣды этой кислоты неизмѣненными. Въ такихъ случаяхъ должно довольствоваться обнаруженіемъ, при химическомъ изслѣдованіи, значительнаго количества марганца, и, кромѣ того, необходимо сопоставлять этотъ фактъ съ припадками отравленія и результатами вскрытія. При послѣднемъ должно ожидать, что части тканей, которыя приходили въ соприкосновеніе съ солью марганцовой кислоты, будутъ найдены окрашенными въ бурый цвѣтъ. Окрашивание это объясняется присутствіемъ перекиси марганца, образовавшейся въ слѣдствіе возстановленія. Изъ соединений марганцовой кислоты самое важное, это—*калийная соль*.

§ 493. *О количественномъ опредѣленіи марганца* см. у Фрезеиуса: *Anleitung zur quant. Analyse*.

При отсутствіи кобальта, никеля и цинка весьма удобно опредѣлять марганецъ въ фильтратѣ, изъ котораго окись желѣза осаждена амміакомъ въ присутствіи избытка нашатыря. Фильтратъ этотъ при прибавленіи сѣрнистаго аммонія даетъ описанный уже осадокъ сѣрнистаго марганца (магnezія остается въ растворѣ). Правила, которыя должно соблюдать при собираніи этого осадка, указаны уже выше. Если осадокъ, хорошо промытый, растворить въ сѣрной кислотѣ, растворъ осадить углекислымъ натромъ, соблюдая правила, указанныя въ главѣ о кадмѣ, затѣмъ полученную углекислую закись марганца хорошо промыть и сильно прокалить, то останется закись съ окисью марганца. Последняя на 100 чч. содержитъ 72,05 чч. марганца.

Хромъ.

§ 494. Изъ соединений этого элемента мы здѣсь должны обратить вниманіе только на *хромовую кислоту* и ея соли; однако, до сихъ поръ отравленія даже и этими соединениями наблюдаемы были нечасто ¹⁾. Въ техникѣ до настоящаго времени употребляютъ преимущественно *двуххромокислое* и *нейтральное хромокислое кали*, *хромокислые известъ и баритъ*, *нейтральную и основную хромокислую окись свинца* (см. свинецъ) и амміачный растворъ *хромокислой окиси мѣди*.

О *дѣйствіи* и *способѣ всасыванія* хромовой кислоты и ея солей извѣстно немного. Въ виду сильной наклонности хромовой кислоты отдавать свой кислородъ, можно, вообще говоря, ожидать, что она, подобно марганцовой кислотѣ, будетъ дѣйствовать сильно окисляющимъ образомъ, и это дѣйствіе ея доказывается, между прочимъ, воспалительными явленіями, наблюдаемыми на протяженіи кишечнаго канала. Кислая калийная соль дѣйствуетъ не такъ энергично, какъ свободная кислота. Въ баритовой и свинцовой соляхъ дѣйствіе кислоты комбинируется съ дѣйствіемъ основанія. Менѣе сильно дѣйствующее нейтральное хромокислое кали употребляется, какъ рвотное. Хромовая кислота употребляется иногда, какъ прижигающее и дезинфицирующее средство.

При покушеніи отравить человѣка какою-либо хромокислой солью, удачѣ преступленія въ большинствѣ случаевъ мѣшаетъ красный или желтый цвѣтъ этихъ соединений. Цвѣтъ этотъ можетъ служить даже указаніемъ при химическомъ изслѣдованіи въ томъ случаѣ, когда химику доставляются объекты, къ которымъ соединения эти подмѣшаны были съ упомянутою цѣлю, или рвота, въ которыхъ они находятся. Если подобныя соединенія, при долгомъ сохраненіи подозрительнаго вещества, подверглись уже разложенію, то всё-таки ихъ можно узнать по зеленому цвѣту образующихся при этомъ соединений окиси хрома. Сомнительно, чтобы при дѣйствительномъ отравленіи всегда удалось найти въ желудкѣ и кишкахъ неизмѣненную хро-

¹⁾ Такого рода отравленіе, случившееся недавно въ Харьковѣ, описано въ Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 1, стр. 136. — Впрочемъ, см. также *Gugemann*, Toxicologie, въ которой сообщено 8 другихъ случаевъ. — Случай отравленія растворомъ хромовой кислоты описанъ *Уарднеромъ* въ Med. and surg. Report., т. 20, стр. 362.

мовую кислоту, но во всякомъ случаѣ всегда можно замѣтить продуктъ ея возстановленія, именно окись хрома. Жайаръ наблюдалъ выдѣленіе нѣкоторой части хромовой кислоты съ мочою. Въ нормальномъ состояніи животный организмъ не заключаетъ въ себѣ никакихъ соединеній хрома.

§ 496. Соединенія хрома, о которыхъ здѣсь можетъ идти рѣчь, превращаются, при обработкѣ изслѣдуемаго объекта хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, въ хлористый хромъ, т. е., въ хлористое соединеніе, отвѣчающее окиси. Соединеніе это при указанныхъ здѣсь условіяхъ сообщаетъ жидкости зеленый цвѣтъ. Соединенія, въ родѣ употребляемой въ живописи (именно для рисунковъ на стеклѣ и фарфорѣ) прокаленной окиси хрома, которая совершенно нерастворима и потому не дѣйствуетъ въ организмѣ, не растворяются. И для того, чтобы съ самаго пачала выдѣлить эти соединенія, можно посоветовать употреблять именно этотъ способъ разрушенія органическихъ веществъ. При *сжиганіи* (со вспышкой) съ азотнокислыми щелочами вышеупомянутая нерастворимая окись хрома превращается въ растворимую желтую хромокислую соль, а при простомъ сжиганіи изслѣдуемаго объекта хромокислые соединенія и, въ большинствѣ случаевъ, также соли окиси хрома переходить въ нерастворимую хромовую окись.

§ 497. Въ жидкости, содержащей хлористый хромъ, сѣрово-дородъ не даетъ осадка до тѣхъ поръ, пока она содержитъ свободныя минеральныя кислоты или даже свободную уксусную кислоту. Этимъ устраняется возможность смѣшенія съ группою мышьяка, мѣди и цинка. Изъ щелочнаго раствора сѣрнистый аммоній осаждастъ сѣро-голубой *гидратъ окиси*. Последний растворяется (въ отличіе отъ желѣза, марганца и проч.) въ холодныхъ растворахъ ѣдкихъ щелочей, при чемъ получается зеленая жидкость (а также, по крайней мѣрѣ частію, въ аммиакѣ—растворъ красноватаго цвѣта). Изъ подобныхъ растворовъ гидратъ окиси хрома при нагреваніи снова выдѣляется болѣе или менѣе совершенно. Если осадокъ, полученный отъ сѣрнистаго аммонія, растворить въ сѣрной или соляной кислотѣ, то получится зеленый растворъ, который при продолжительномъ сохраненіи (нѣсколько недѣль или мѣсяцевъ) часто становится синевато-краснымъ, при чемъ зеленое аморфное видоизмѣненіе соли пре-

вращается въ красное кристаллическое. Особенно быстро совершается переходъ въ красное видоизмѣненіе при раствореніи азотнокислой окиси хрома.

§ 418. Растворы окиси хрома даютъ:

1) Съ щелчными или углекислыми щелочами—сѣро-зеленые осадки гидрата окиси или основной углекислой соли, которые растворяются въ избытокъ реактива, а изъ раствора снова выдѣляются кипяченіемъ. Виннокаменная кислота препятствуетъ этому осажденію. Аммоніакъ также даетъ осадокъ, который отчасти растворяется въ избытокъ реактива, но и этотъ растворъ при нагреваніи снова выдѣляетъ гидратъ окиси хрома. Углекислымъ баритомъ гидратъ окиси хрома осаждается вполне.

2) При настаиваніи съ перекисью свинца щелочной растворъ окиси хрома окрашивается въ желтый цвѣтъ; прозрачная слитая жидкость, подкисленная уксусной кислотой, выдѣляетъ желтый осадокъ хромокислой окиси свинца (отдѣленіе отъ желѣза и проч.). Остатокъ отъ выпариванія растворовъ окиси хрома, будучи нагреваемъ съ хлорноватокислымъ кали или съ селитрой, также даетъ желтую хромокислую соль.

Передъ паяльною трубкою стекло изъ буры или фосфорной соли окрашивается соединеніями окиси хрома въ красивый темнозеленый цвѣтъ.

Если настаиваніемъ съ водою или съ разведенными растворами щелочей (въ которыхъ, какъ выше замѣчено, хромокислый свинецъ также растворяется) удалось извлечь изъ объекта изслѣдованія хромовую кислоту или ея соли, то онѣ могутъ быть узнаны слѣдующимъ образомъ:

1) При нагреваніи съ сѣрной кислотой и алкоголемъ онѣ возстановляются въ *зеленую* сѣрнокислую окись хрома; подобнымъ-же образомъ дѣйствуютъ сѣрнистая кислота и многія другія возстановляющія вещества. Соляная кислота дѣйствуетъ также возстановляющимъ образомъ, при чемъ выдѣляется хлоръ. Если упомянутую вытяжку смѣшать съ сѣроводородной водою, то выдѣляется сѣра, и при этомъ желтый растворъ становится зеленымъ. Сѣрнистый аммоній осаждаетъ зелено-голубой гидратъ окиси и выдѣляетъ сѣру.

2) Изъ нейтральнаго или слабо-кислаго раствора хромовая кислота и растворимыя ея соли осаждаются уксуснокислою окисью

свинца въ видѣ желтаго осадка. Осадокъ хромовой окиси свинца растворимъ въ ѣдкомъ кали. Если хромовую окись свинца сначала растворить настанавишемъ съ калийнымъ щелокомъ, то при нейтрализаціи этого раствора уксусной кислотой она выдѣляется снова. Въ нейтральныхъ растворахъ хлористый барій также образуетъ *свѣтложелтый* осадокъ хромового барита, азотнокислая же окись серебра даетъ красноватый осадокъ хромовой окиси серебра, растворимый въ азотной кислотѣ, а также въ амміакѣ. Азотнокислая закись ртути даетъ темнокрасный, азотнокислая окись ртути—свѣтлокрасный осадокъ; оба растворимы въ азотной кислотѣ.

3) Перекись водорода окрашиваетъ временно въ синій цвѣтъ; при взбалтываніи съ эфиромъ это синее вещество переходитъ въ послѣдній. Реакція получается также при обработкѣ раствора хромовой кислоты эфирнымъ растворомъ перекиси водорода.

§ 499. Хромовая кислота кристаллизуется въ красивыхъ красныхъ иглахъ, которая гигроскопична и очень легко растворима въ водѣ. Концентрированные растворы имѣютъ цвѣтъ красноватый, а разведенные желтый. Растворенная хромовая кислота восстанавливается очень многими веществами въ зеленую окись; подобное же восстановление происходитъ и при нагреваніи до температуры около 250°. Соли ея имѣютъ желтый, красный или оранжевый цвѣтъ; часто нейтральныя соли являются желтыми, а кислыя—оранжевыми.

Нейтральная соль кали (kali chromicum flavum) кристаллизуется въ ромбической системѣ и изоморфна съ сѣрновислымъ кали. Она имѣетъ лимонно-желтый цвѣтъ, который при нагреваніи переходитъ въ красный, а при охлажденіи—опять въ желтый. Растворяется приблизительно въ 2 чч. холодной воды, легче въ горячей. Отъ прибавленія кислотъ желтый растворъ этой соли переходитъ въ оранжевый. *Дихромовая кислота* (kali bichromicum) кристаллизуется въ безводныхъ оранжевыхъ триклинно-двуплоскихъ табличкахъ, въ водѣ растворяется труднѣе нейтральной соли (въ 9–10 чч. холодной воды). Водный растворъ отъ прибавленія оснований становится желтымъ (нейтральная соль). При возвышенной температурѣ плавится, сначала не разлагаясь. При болѣе высокой температурѣ отдаетъ кислородъ, причемъ остается смѣсь окиси съ нейтральной солью.

Нейтральная хромовая окись свинца (хромовая желтая краска) имѣетъ красивый желтый цвѣтъ, въ водѣ нерастворима, а въ ѣдкомъ кали, какъ уже сказано, растворяется при кипяченіи. При нагреваніи плавится, затѣмъ при охлажденіи затвердѣваетъ въ бурую лучисто-кристаллическую массу. При кипяченіи съ алкоголемъ и соляной кислотой получается зеленый растворъ хлористаго хрома и бѣлый кристаллическій осадокъ хлористаго свинца.

Соль, находящаяся въ торговлѣ, часто содержитъ сѣрновислую окись свинца.

Основные соли употребляются, какъ краски: одна, краснаго цвѣта, подъ названіемъ *хромовой красной краски*, а другая, оранжеваго,—подъ именемъ

хромовой оранжевой краски. Обѣ онѣ нерастворимы въ водѣ и растворимы въ калийномъ щелокѣ. Подъ микроскопомъ онѣ являются кристаллическими. Съ алкоголемъ и соляной кислотой даютъ такую-же реакцію, какъ и хромовая желтая краска. Последняя, смѣшанная съ берлинской лазурью, продается иногда подъ названіемъ хромовой зелени или зеленого ультрамарина.

Если желаютъ изслѣдовать *масло*, чтобы узнать, не окрашено ли оно хромовой желтой краской, то должно помнить, что при обработкѣ эфиромъ краска эта останется нерастворенною.

Какъ *corpus delicti*, должно представить, если можно, порцію свинцоваго осадка хромовой кислоты и часть окиси хрома.

§ 500. О количественномъ опредѣленіи хрома см. у Фрезениуса *Anleitung zur quant. Analyse*, 5-е изд., стр. 208.

Оно можетъ быть произведено слѣдующимъ образомъ: гидратъ окиси хрома осаждается амміякомъ изъ неслишкомъ концентрированныхъ растворовъ, нагрѣтыхъ до 100° Ц. Жидкость поддерживается при означенной температурѣ до тѣхъ поръ, пока не обезцвѣтится. Осадокъ освобождается отъ постороннихъ примѣсей сначала сливаніемъ, а затѣмъ на фильтрѣ; потомъ его высушиваютъ и сильно прокалываютъ. 100 чч. остающейся безводной окиси хрома содержатъ 68,62% хрома.

§ 501. Соединенія урана до сихъ поръ не были причиною отравленія. Нѣкоторые изъ нихъ съ недавняго времени получили примѣненіе въ технику (въ стеклянной фабрикаціи — урановая желтая краска и закисъ съ окисью урана, въ фотографіи — азотно-кислая окись урана). Лѣкоптъ сдѣлалъ надъ животными нѣсколько опытовъ съ хлористымъ урапомъ (соль закиси) и азотно-кислую окись урана, при чемъ оказалось, что последняя въ особенности можетъ быть названа раздражающимъ ядомъ ¹⁾.

Соединенія закиси урана весьма непостоянны и имѣютъ наклонность къ окисленію; соединенія окиси имѣютъ по большей части желтый или зеленоватый цвѣтъ; часто они флуоресцируютъ зеленымъ цвѣтомъ. Соединенія, растворимыя въ водѣ (азотно-кислая, солянокислая и уксуснокислая соли), даютъ съ гидратами кали и натра, а также съ углекислыми солями этихъ основанийъ желтые осадки. Углекислый баритъ и углекислая окись свинца также даютъ желтые осадки. Углекислый амміакъ даетъ осадокъ, растворимый въ избыткѣ реактива. При нагрѣваніи выделяется изъ раствора желтый осадокъ. Различное отношеніе въ

¹⁾ Gazette médicale, 1854.

углекислому азмяку дѣлаетъ возможнымъ отдѣленіе отъ окиси желѣза. Щавелевая кислота и фосфорно-кислый натръ даютъ желтые осадки. Желѣзисто-ціанистый калий даетъ краснобурый осадокъ, а пастой чернильныхъ орѣшковъ—темнобурый, роданистый же калий не даетъ никакого осадка.

Сѣководородъ раскисляетъ растворы окиси въ зеленые растворы закиси, но осадка не даетъ. Сѣрнистый аммоній осаждаетъ сначала шоколаднобурую сѣрно-окись урана, которая, однако, скоро чернѣетъ ¹⁾).

Стекло изъ фосфорной соли и буры окрашивается окисью урана въ зеленый цвѣтъ и становится при этомъ флуоресцирующимъ.

Прибавленіе I.

Алюминій.

§ 502. Препараты алюминія до сихъ поръ также рѣдко были причиною къ отравленіямъ съ смертельнымъ исходомъ, не смотря на то, что нѣкоторые изъ нихъ, напр., *сѣрноокислый глинозѣмъ* и *двойныя его соединенія* (особенно калийные и амміачные квасцы), равно какъ *уксуснокислый глинозѣмъ* и *хлористый алюминій*, употребляются въ технику чрезвычайно часто. Фактъ этотъ достаточно объясняется сильно вяжущимъ вкусомъ растворимыхъ соединеній, о которыхъ здѣсь преимущественно идетъ рѣчь, даѣе, тѣмъ обстоятельствомъ, что, при внутреннемъ употребленіи большихъ количествъ растворимыхъ соединеній глинозѣма, вскорѣ въ большинствѣ случаевъ наступаетъ рвота и что болѣе значительныя разстройства могутъ быть вызваны только относительно большими количествами.

§ 503. *Дѣйствіе* растворимыхъ соединеній глинозѣма основано, по видимому, на ихъ сродствѣ къ бѣлкамъ, съ которыми они легко образуютъ соединенія, нерастворимыя въ водѣ, но растворимыя въ избыткѣ бѣлка и соли глинозѣма ²⁾). Воспалительныя явленія, которыя могутъ быть вызваны въ желудкѣ солями глинозѣма, достигаютъ иногда, по видимому, до степени

¹⁾ См. Ремеле въ Chem. Centralbl., Jahrg. 11, n° 39 и 40.

²⁾ Я не могу согласиться съ Тардѣ, который все дѣйствіе квасцевъ приписываетъ содержащейся въ нихъ сѣрной кислотѣ.

gastroenteritidis. Продолжительное употребленіе небольшихъ количествъ этихъ соединеній производить, наконецъ, хроническій катарръ кишекъ. Гидратъ глинозёма, безводный глинозёмъ и нерастворимыя соли его, по видимому, даже и въ большихъ количествахъ, переносятся безъ всякаго вреда.

§ 504. При дѣйствіи *хлорноватокислымъ кали* и *соляной кислоты* на смѣсь соединеній глинозёма съ органическими веществами алюминій получается въ растворѣ въ видѣ хлористаго соединенія. При этомъ совершенно неѣйствительный прокаленный глинозёмъ и его кремнекислыя соединенія или вовсе не переходятъ въ растворъ, или только отчасти.

§ 505. Растворъ не измѣняется отъ *сѣроводорода* въ присутствіи свободныхъ неорганическихъ или органическихъ кислотъ. Изъ жидкости, нейтрализованной амміакомъ, сѣрнистый аммоній осаждаетъ *бѣлый гидратъ глинозёма*, который *растворимъ въ калийномъ щелоки* и помощью послѣдняго можетъ быть отдѣленъ отъ примѣшанныхъ къ нему сѣрнистыхъ соединеній марганца и желѣза. Кроме того, гидратъ глинозёма растворимъ въ разведенной сѣрной кислотѣ, далѣе, въ соляной и азотной кислотахъ и нерастворимъ въ амміакѣ.

§ 506. Способу разрушенія помощью хлорноватокислаго кали и пр. при изслѣдованіи на глинозёмѣ должно всегда предпочитать способъ сжиганія, если только нѣтъ большого количества пашатыря (потому, что тогда ускользнуть бы отъ опредѣленія хлористый алюминій). При этомъ способѣ глинозёмъ остается въ золѣ и можетъ быть извлеченъ изъ нея продолжительнымъ кипяченіемъ съ соляной кислотой. Для того, чтобы сдѣлать нерастворимымъ кремнезёмъ, перешедшій вмѣстѣ съ глинозёмомъ въ растворъ, послѣдній сначала снова выпариваютъ до-суха, прокаливаютъ, и затѣмъ остатокъ снова извлекаютъ соляной кислотой. Изъ раствора въ соляной кислотѣ глинозёмъ, послѣ прибавленія хлористаго аммонія, осаждается амміакомъ по способу, изложенному въ главѣ о желѣзѣ. Отдѣленіе отъ осажденной въ то же время окиси желѣза достигается прокаливаніемъ съ углекислымъ натромъ, о чемъ также говорено уже было въ главѣ о желѣзѣ (§ 487). Сплавъ съ содою кипятятъ съ водою; полученная жидкость содержитъ весь глинозёмъ въ видѣ растворимаго натроннаго алюмината. Если есть фосфорная кислота, то она

также переходит въ растворъ, но не препятствуетъ нижеслѣдующимъ реакціямъ. Изъ раствора сплава выдѣляется при нейтрализаціи соляной кислотой бѣлый гидратъ глинозѣма (который иногда можетъ содержать фосфорную кислоту), легко растворимый въ избытокѣ соляной кислоты. Этотъ растворъ, а равно и жидкости, полученные раствореніемъ гидрата глинозѣма въ соляной, азотной или сѣрной кислотахъ, должны давать слѣдующія реакціи:

1) Съ щелочами образуются бѣлые осадки, легко растворимые въ избытокѣ реактива (отличіе отъ окиси желѣза). При кипяченіи щелочныхъ растворовъ съ избыткомъ хлористаго аммонія образуется бѣлый осадокъ гидрата глинозѣма (отличіе отъ цинка).

2) Тѣкій и углекислый амміакъ, сѣрнистый аммоній и углекислыя щелочи должны давать бѣлый осадокъ гидрата глинозѣма ¹⁾, нерастворимый въ избытокѣ реактива, но растворимый въ калийномъ щелокѣ. Осадокъ гидрата глинозѣма, будучи высушенъ и прокаленъ, теряетъ свою воду; если полученный такимъ образомъ безводный глинозѣмъ смочить растворомъ азотнокислой закиси кобальта и затѣмъ нагрѣть передъ паяльной трубкой, то онъ окрашивается въ красивый сирійскій цвѣтъ. Виннокаменная кислота препятствуетъ осажденію амміакомъ.

3) Нейтральный растворъ глинозѣма даетъ съ кошенильной настойкой ²⁾ карминово-красную жидкость, цвѣтъ которой не измѣняется отъ прибавленія уксусной кислоты, но отъ дѣйствія разведенной соляной или сѣрной кислотъ переходитъ въ оранжевый.

§ 507. Приготовляя хлѣбъ изъ дурныхъ сортовъ муки, булочники прибавляютъ къ нему квасцовъ (также, какъ и мѣднаго купороса) для того, чтобы онъ казался лучшимъ на видъ. Хотя незначительная примѣсь подобнаго рода, быть можетъ, и не

¹⁾ См. объ этомъ сообщенія *Лукова* въ Journ. f. pract. Chem., т. 90, стр. 411. Извлеченіе изъ этой статьи помѣщено въ Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 3, стр. 366.

²⁾ 3 грм. истолченной въ порошокъ кошенили на 250 куб. сант. смѣся изъ 3—4 объемовъ перегнанной воды и 1 объема алкоголя. Объ этой реакціи см. сообщенія *Лукова* въ Journ. f. pract. Chem., т. 84, стр. 424 и въ особенности тамже, т. 90, стр. 399 (Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1, стр. 386, Jahrg. 3, стр. 362).

причиняетъ почти никакого вреда, но такъ какъ вещества эти подмѣшиваются съ тою цѣлію, чтобы продуктъ, идущій въ пищу, казался лучшимъ, чѣмъ онъ есть на самомъ дѣлѣ, то съ санитарно-полицейской точки зрѣнія это есть поддѣлка, которая не можетъ быть терпима. Въ золѣ такого хлѣба можно, разумѣется, открыть глинозѣмъ по одному изъ только-что описанныхъ способовъ. Другой способъ изслѣдованія такого хлѣба, предложенный Гадовымъ (1. с.), состоитъ въ томъ, что порцію подозрительнаго хлѣба оставляютъ на 12 часовъ при доступѣ воздуха въ разведенномъ водномъ отварѣ кампешеваго дерева. При этомъ хлѣбъ, содержащій квасцы, долженъ окраситься въ пурпуровый цвѣтъ; если же въ немъ квасцовъ нѣтъ, то онъ лишь на поверхности окрашивается въ оранжевый цвѣтъ. Этимъ способомъ Гадовъ опредѣлялъ даже 5,7 гр. квасцовъ въ 1 ф. хлѣба.

Горслей предложилъ слѣдующее видоизмѣненіе этого способа. Онъ помѣщаетъ хлѣбъ въ смѣсь изъ воды, 2 куб. сант. концентрированнаго раствора углекислаго амміака и около 2 куб. сант. настойки изъ 8 грм. кампешеваго дерева и 150 грм. древеснаго или виннаго спирта. По прошествіи 5 минутъ кладутъ хлѣбъ на доску, чтобы онъ высохъ. Если въ нему примѣшаны квасцы, то онъ чрезъ нѣсколько часовъ окрасится въ синій цвѣтъ; тоже самое будетъ, если хлѣбъ содержитъ желѣзо (хлѣбъ съ примѣсью мѣди получить зеленое окрашиваніе). Отъ прибавленія нѣсколькихъ капель уксусной кислоты синее окрашиваніе хлѣба, содержащаго желѣзо, переходитъ въ грязнобѣлое; синее же окрашиваніе хлѣба, въ которому примѣшаны квасцы, — въ розово-красное или красновато-желтое. Точно также вытяжка, полученная помощію разведенной уксусной кислоты (одночасовое настаиваніе), послѣ прибавленія углекислаго амміака окрашивается кампешевою настойкою въ синій цвѣтъ, между тѣмъ какъ желѣзо можетъ быть выдѣлено изъ нея сѣрнистымъ натріемъ ¹⁾).

Для просвѣтленія вина также употребляются иногда квасцы. Для того чтобы узнать, не примѣшана ли эта соль къ данному сорту вина, порцію послѣдняго выпариваютъ, остатокъ сжигаютъ и золу извлекаютъ соляной или азотной кислотой. Профильтро-

¹⁾ Arch. f. Pharm. т. 3 (3 R.), 1873, стр. 33. См. также замѣчанія Бугнера въ N. Repert f. Pharm., 1872, т. 21, стр. 183.

ванную жидкость кипятят съ избыткомъ калийнаго щелока, затѣмъ снова фильтруютъ и прибавляютъ къ фильтрату хлористаго аммонія, при чемъ осаждается гидратъ глинозѣма. Этимъ способомъ Ромен и Сестини опредѣляли квасцы даже при разведеніи 1 : 1000 и менѣе.

§ 508. Глинозѣмъ, какъ извѣстно, не былъ найденъ въ числѣ нормальныхъ составныхъ частей животнаго организма. Точно также его тщетно искали и въ большинствѣ пищевыхъ веществъ, заимствуемыхъ человекомъ изъ растительнаго царства. Только въ нѣкоторыхъ видахъ *Lycoperdii (complanatum)* и съѣдобныхъ грибахъ было съ достовѣрностью доказано присутствіе глинозѣма. Это обстоятельство даетъ намъ право въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ при судебно-химическомъ изслѣдованіи найдены значительныя количества глинозѣма, сосредоточивать на немъ все наше вниманіе. Возможны, однако, многія случайности, когда соединенія алюминія попадаютъ въ организмъ совершенно невиннымъ образомъ. Когда ребенокъ ѣстъ землю, въ которой содержится глинозѣмъ, то онъ принимаетъ при этомъ большія количества безвредныхъ соединений алюминія. Красная кошенилекая краска кондитеровъ содержитъ въ себѣ много глинозѣма. Здѣсь также главное значеніе имѣетъ то, въ какой формѣ принять былъ алюминій. Уже предварительныя пробы могутъ намъ дать достаточно указаній для рѣшенія вопроса, попалъ ли алюминій въ организмъ въ видѣ нерастворимаго и безвреднаго соединенія. Если же мы изъ этихъ пробъ убѣдились, что алюминій попалъ въ тѣло въ растворимой формѣ, если данныя полученныя при вскрытіи такого свойства, что позволяютъ заключить о значительномъ пораженіи слизистыхъ оболочекъ кишечнаго канала, то это, конечно, заставитъ насъ обратить на найденный глинозѣмъ вниманіе врачебныхъ и судебныхъ властей. Въ подобномъ случаѣ будетъ уместно также и *количественное опредѣленіе*.

§ 509. Количественное опредѣленіе не представляетъ особенныхъ трудностей. Подобно окиси желѣза, глинозѣмъ можетъ быть осаждаемъ амміакомъ изъ кипящихъ растворовъ, обработанныхъ хлористымъ аммоніемъ (§ 487) Избытокъ амміака долженъ быть возможно наименьшій. Подробности этого анализа тѣ-же, что при окиси желѣза. Если послѣдняя находится вмѣстѣ съ глинозѣмомъ, то отдѣленіе обоихъ производится по способу,

который также объясненъ выше (I. с.). Въ такомъ случаѣ выгодно сначала опредѣлить взвѣшиваніемъ все количество глинозѣма вмѣстѣ съ окисью желѣза, затѣмъ вторичнымъ взвѣшиваніемъ найти количество окиси желѣза; и вычислить количество глинозѣма по разности обоихъ взвѣшиваній. Если при этомъ есть еще фосфорная кислота, то ее вмѣстѣ съ глинозѣмомъ отдѣляютъ отъ окиси желѣза по описанному уже способу сплавленія съ содою. Въ последнемъ случаѣ вычисленное количество глинозѣма будетъ, конечно, слишкомъ велико. Поэтому въ жидкости, содержащей глинозѣмъ и фосфорную кислоту, необходимо еще опредѣлить количество последней. Если количество это относительно велико, такъ что содержаніе глинозѣма превышаетъ его не болѣе, какъ въ 20 разъ, то къ натровому раствору глинозѣма и фосфорной кислоты прибавляютъ соляной кислоты до кислой реакціи, приливаютъ въ достаточномъ количествѣ раствора виннокаменной кислоты и затѣмъ амміака до щелочной реакціи. Жидкость при этомъ должна оставаться прозрачною, но отъ прибавленія магнезіальной смѣси долженъ мало по малу выдѣлиться изъ нея осадокъ несовсѣмъ чистой фосфорнокислой амміако-магнезін. Спустя 24 часа осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ амміачной водою (1 ч. liq. ammonii на 20 чч. воды), затѣмъ опять растворяютъ въ небольшомъ количествѣ соляной кислоты и, прибавивъ 2-3 капли раствора виннокаменной кислоты, осаждаютъ избыткомъ амміака. Часовъ чрезъ 10 или 12 жидкость фильтруютъ, полученный осадокъ промываютъ амміачною водою, высушиваютъ и прокалываютъ, при чемъ онъ переходитъ въ нирофосфорнокислую магнезію, содержащую 63,96% фосфорной кислоты.

Если опредѣленное такимъ образомъ количество фосфорной кислоты и окиси желѣза вычесть изъ общаго вѣса окиси желѣза, глинозѣма и фосфорной кислоты, то разность укажетъ количество глинозѣма. Впрочемъ, если желаютъ прямо опредѣлить глинозѣмъ, то ничто не мѣшаетъ выпарить первый фильтратъ фосфорнокислой амміако-магнезін съ содою и селитрою, остатокъ прокалить, растворить въ соляной кислотѣ и изъ раствора, послѣ прибавленія къ нему хлористаго аммонія, осадить глинозѣмъ амміакомъ, какъ описано выше.

Если фосфорной кислоты очень мало, то лучше вышеупо-

мянутый натронный растворъ (въ которомъ, однако, не должно быть кремневой кислоты) сильно подкислить азотной кислотой, затѣмъ прибавить къ нему кислаго раствора молибденовокислаго амміака (такъ чтобы на 1 ч. фосфорной приходилось приблизительно 40 чч. молибденовой кислоты ¹⁾), оставить на 12—14 часовъ при температурѣ 40° Ц. и затѣмъ отфильтровать полученный осадокъ (для того, чтобы увѣриться въ полнотѣ осажденія, необходимо прилить къ фильтрату новаго молибденоваго раствора и оставить его еще на нѣкоторое время при температурѣ 40°). Желтый осадокъ фосфорно-молибденовокислаго амміака промывается на фильтрѣ возможно меньшимъ количествомъ смѣси изъ 1 ч. молибденоваго раствора и 1 ч. воды, затѣмъ растворяется въ амміакѣ и изъ этого раствора, послѣ того, какъ часть амміака (но не весь) нейтрализована соляной кислотой, фосфорная кислота осаждается магnezильной смѣсью въ видѣ фосфорнокислой амміако-магnezіи (см. выше).

§ 510. *Квасцы* (сѣрнокислая соль глянзѣма и кади, *alumen kalicum*) кристаллизуются въ безцвѣтныхъ прозрачныхъ кристаллахъ правильной системы съ 24 частями кристаллизаціонной воды. Они растворяются въ 7—8 чч. холодной (20°) и въ значительно меньшемъ количествѣ кипящей воды. Растворы имѣютъ сладковато-вяжущій вкусъ и кислую реакцію. Уже при температурѣ выше 100° квасцы теряютъ часть своей кристаллизаціонной воды; при быстромъ нагреваніи они плавятся при 92° Ц. При 120° они теряютъ уже 20 частей воды, а при 300° — всю воду, дѣлаясь при этомъ нерастворимыми. Квасцы, не вполне освобожденные отъ кристаллизаціонной воды, употребляются подъ именемъ *alumen ustum*, они бѣлы и весьма порозны. При очень высокой температурѣ квасцы отдаютъ сѣрную кислоту.

Квасцы входятъ въ составъ *supra aluminati* (*lapis divinus*); препаратъ этотъ готовится сплавленіемъ мѣднаго купороса, квасцовъ, селитры и камфоры.

Амміачные квасцы (*alumen ammoniacale*) обладаютъ почти всѣми свойствами калийныхъ и часто даже замѣняютъ ихъ въ практикѣ. При сильномъ нагреваніи они отдаютъ сѣрнокислый амміакъ, а при нагреваніи съ калийнымъ щелокомъ или такою известью выделяютъ амміакъ.

Такъ называемые *кубическіе* и *нейтральные квасцы* (*alumen sulphuricum*) содержатъ тѣже составныя части, что и калийные квасцы, но въ нѣсколько иной пропорціи. Свойства ихъ почти совершенно одинаковы со свойствами калийныхъ квасцовъ.

¹⁾ Растворъ готовится слѣдующимъ образомъ: молибденовокислый амміакъ въ томъ видѣ, въ какомъ онъ существуетъ въ продажѣ, растворяютъ въ необходимомъ количествѣ воды и прибавляютъ умѣренно концентрированной азотной кислоты до тѣхъ поръ, пока образовавшійся сначала осадокъ растворится снова.

Уксуснокислый глинозём употребляется только въ видѣ растворовъ. Послѣдніе безцвѣтны, имѣютъ сильно-вязущій вкусъ и при нагрѣваніи разлагаются, особенно легко, когда они разведены, при чемъ выдѣляется гидратъ глинозёма и освобождается уксусная кислота.

Если въ *вырытомъ трупѣ* найдено много глинозёма, то можетъ возникнуть вопросъ, не былъ ли употребленъ уксуснокислый глинозёмъ съ цѣлю замедлить гніеніе. При отравленіи соединеніями алюминія можно порцію найденнаго глинозёма представить, какъ *corpus delicti*.

Прибавленіе II.

Таллій.

§ 512. Свѣденія объ *ядовитомъ дѣйствіи соединеній таллія*, имѣющіяся въ литературѣ, до сихъ поръ были противорѣчивы. Въ настоящее время Марме ¹⁾ несомнѣнно доказалъ ядовитость таллія. По его наблюденіямъ, представители различнѣйшихъ классовъ животныхъ, а также и растенія погибаютъ отъ небольшихъ дозъ соединеній таллія. Болѣе растворимыя соли дѣйствовали смертельно: у кроликовъ—въ количествѣ 0,04—0,06 грм. при впрыскиваніи подъ кожу и въ вены и 0,5 грм. при введеніи въ желудокъ, а у собакъ — въ первомъ случаѣ въ количествѣ 0,15 грм. и во второмъ—въ количествѣ 0,5—1,0 грм. При наружномъ употребленіи не замѣчается никакихъ разстройствъ; привычки организма не замѣщаются; напротивъ, ядъ этотъ принадлежитъ къ разряду кумулятивныхъ. Дѣйствіе его обнаруживается не такъ быстро, какъ при ртутныхъ препаратахъ, и бываетъ частію мѣстное (краснота и припуханіе слизистыхъ оболочекъ желудка и кишокъ, а также кровоизліянія и увеличенное отдѣленіе слизи), частію болѣе отдаленное (кровоизліянія въ легкихъ, гѣморрагіи на поверхности сердца и проч.). На сердечную дѣятельность соединенія таллія вліяютъ не такъ сильно, какъ калийныя соли. Бѣлокъ и красящее вещество крови, а также жиры, по видимому, вовсе не измѣняются солями таллія. Послѣ введенія въ организмъ эти соли довольно скоро могутъ быть найдены во всѣхъ органахъ. Выводятся они большею частію мочою, а позднѣе и испражненіями, въ которыя таллій попадаетъ, по всей вѣроятности, чрезъ посредство желчи. Въ

¹⁾ Göttinger gelehrte Anzeigen, Aug. 14, n° 20 (der «Nachrichten»).

последней онъ находимъ былъ уже чрезъ 3 — 5 минутъ послѣ подкожнаго выпрыскиванія; также быстро онъ появлялся и въ мочѣ. Точно также въ слюнкѣ, слезахъ, въ слизи полости рта, дыхательнаго горла, желудка (поэтому и въ рвотѣ) и въ liquor pericardii таллій былъ находимъ, какъ при подкожномъ выпрыскиваніи, такъ и при введеніи въ желудокъ. Выдѣленіе мочою, какъ и слѣдовало ожидать послѣ сказаннаго выше, прекращается только спустя 3 недѣли.

§ 513. Для опредѣленія таллія тамъ, гдѣ онъ ожидается въ небольшихъ количествахъ, Марме совѣтуетъ подвергать вытяжки изъ различныхъ частей тѣла и проч., полученные съ прибавленіемъ соляной кислоты (а также массы, разрушенныя соляной кислотой и хлорноватокислымъ кали) дѣйствию электролиза. Платиновые проволоки, служащія полюсами (металлы выдѣляются, какъ при катодѣ, такъ и при анодѣ, но часто при последнемъ въ болѣебольшемъ количествѣ, нежели при первомъ), онъ вводитъ въ пламя и изслѣдуетъ спектроскопомъ. По этому способу Марме получалъ реакцію на таллій даже при одной билліонной грамма въ 100 куб. сант. мочи. Въ этомъ случаѣ мы опять видимъ, какія важныя услуги спектральный анализъ можетъ оказывать судебному химику. Въ тѣхъ случаяхъ, когда можно предполагать большія количества таллія, я совѣтовалъ бы употреблять, какъ полюсы, платиновыя пластинки и растворить осѣвшій на нихъ таллій въ разведенной сѣрной кислотѣ. Послѣ удаленія избытка кислоты сѣрноистый таллій, снова растворенный въ водѣ, дастъ характерныя осадки съ соляной кислотой (творожистобѣлый), съ хлористой платиной, іодистымъ калиемъ (желтый). Осадокъ отъ послѣдняго реактива нерастворимъ въ растворѣ ціанистаго калия.

IV. Яды, обыкновенно открываемые въ водной вытяжкѣ изъ объекта изслѣдованія.

§ 514. Яды, соединенные въ этой группѣ, принадлежатъ или къ соединеніямъ легкихъ металловъ или къ криткимъ кислотамъ, соотвѣтственно чему ихъ можно раздѣлять на двѣ подгруппы.

Основаніемъ того, чтобы соединять ихъ въ одну группу, служитъ способъ изслѣдованія, равно какъ и то обстоятельство, что и эти яды, за исключеніемъ барія, едва ли могутъ быть открыты,

если течение болѣзни, вскрытіе или предварительныя пробы не дадутъ какихъ-либо указаній, заставляющихъ предположить присутствіе одного изъ относящихся сюда веществъ.

А. Яды изъ класса щелочныхъ земель и щелочей.

Общія замѣчанія.

§ 515. Въ этой группѣ мы должны разсмотрѣть нѣсколько металлическихъ соединеній, при которыхъ ядовитое дѣйствіе должно быть приписываемо различнымъ причинамъ. При баріѣ (и калиѣ), какъ при большинствѣ описанныхъ уже металловъ, можетъ быть еще рѣчь объ ядовитыхъ свойствахъ собственно металла, которые могутъ быть замѣчены вездѣ, гдѣ растворимыя соединенія этого металла попадаютъ въ кровь въ значительномъ количествѣ. Другія относящіяся сюда вещества представляютъ инныя отношенія. Если они дѣйствуютъ ядовито, то причина тому заключается въ формѣ соединенія, въ которой они находятся. Здѣсь мы имѣемъ дѣло, кромѣ соединеній барія, съ такими именно веществами, которые, благодаря свойству сильныхъ оснований, обнаруживаютъ разъѣдающее дѣйствіе на животное тѣло (ѣдкія щелочи, щелочныя земли и углекислыя щелочи) или же интересуютъ насъ, какъ носители другихъ ядовитыхъ веществъ (кислотъ), или же подвергаются въ тѣлѣ такимъ химическимъ разложеніемъ, при которыхъ служатъ источниками вредно дѣйствующихъ веществъ (растворимыя сѣрнистыя соединенія описываемыхъ металловъ).

§ 516. О химическомъ опредѣленіи этихъ ядовъ можетъ быть сказано немного общаго. Только для соединеній барія пригодны вообще тѣ правила, которые были изложены для вышеописанныхъ ядовъ. Во многихъ случаяхъ достаточно показать, что въ объектѣ изслѣдованія находится большое количество растворимаго соединенія. Опредѣленіе формы, въ которой находится ядъ, во многихъ случаяхъ желательно, но рѣдко абсолютно необходимо. Иначе уже относятся ѣдкія щелочи и т. д. Если отравленіе ими должно быть доказано химически, то ядъ долженъ быть выдѣленъ въ чистомъ видѣ, а не какъ металлъ въ какомъ-либо другомъ соединеніи, такъ какъ множество соединеній (также растворимыхъ) соответственнаго металла безвредны. Изъ того, что мы пойдемъ въ данномъ случаѣ большое количе-

ство поваренной соли, молочнокислаго или фосфорнокислаго натра въ кишечномъ каналѣ умершаго, мы далеко еще не вправѣ считать доказаннымъ, что онъ умеръ отъ отравленія тѣмъ натромъ. Если бы даже припадки отравленія и результаты вскрытія указывали на такую причину смерти, то вышеописанное химическое доказательство всегда представляетъ побочное обстоятельство. Тоже самое должно быть сказано относительно открытія отравленія сѣрнистыми щелочами. Металлическія основанія этихъ соединений интересуютъ насъ не больше и не меньше, какъ тѣ кислоты, которыя находятся въ мѣдной соли, послужившей для отравленія. Главный фактъ заключается въ томъ, что мы открываемъ и опредѣляемъ сѣру и что она находится именно въ той формѣ, въ какой мы ее встрѣчаемъ въ растворимыхъ сѣрнистыхъ соединенияхъ. Въ такомъ случаѣ металл мы считаемъ только носителемъ вещества, дѣйствующаго ядовито.

Сѣрководородъ не осаждаетъ изъ растворовъ ни одного изъ относящихся сюда металловъ.

Барій.

§ 517. Изъ препаратовъ барія, могущихъ послужить для отравленія, должно преимущественно имѣть въ виду *хлористый барій* и *азотнокислый баритъ*, оба растворимые въ водѣ. Далѣе, должны быть названы *тѣкій баритъ*, который пробовали употреблять на сахарныхъ заводахъ, и *улекислый баритъ*, который, какъ извѣстно, не смотря на свою нерастворимость въ водѣ, въ недавнее время неоднократно былъ употребляемъ, какъ ядъ для крысъ. *Сернокислый баритъ*, служащій источникомъ для приготовления всѣхъ другихъ препаратовъ барія и представляющій соль барія, чаще всего находимую въ природѣ, нерастворимъ въ водѣ и кислотахъ и вовсе не всасывается въ тѣлѣ. Вообще отравленія солями барита до сихъ поръ встрѣчались очень рѣдко ¹⁾.

§ 518. О способѣ *дѣйствія* соединений барита на животный организмъ извѣстно немного. Мы знаемъ только, что небольшія количества ихъ переносятся безъ вреда, тогда какъ значительные

¹⁾ О вѣсколькихъ новыхъ случаяхъ см. въ Hager's Centralhalle, 1868, n° 5 и Med. Press. and Circ., 1869, ноябрь n° 25.

приемы вызывают расстройства, при которых часто замѣчаются припадки кишечнаго катарра. Очень большіе приемы вызываютъ смерть иногда уже чрезъ 1—2 часа. Явленія при отравленіи сходны съ такъ называемою gastro-enteritis toxica, но заставляютъ также предполагать и дѣйствіе на кровообращеніе. Вскрытіе показало въ нѣсколькихъ случаяхъ воспаленіе кишокъ и гиперемію мозга и его оболочекъ. При большомъ сродствѣ барита къ сѣрной кислотѣ и очень трудной растворимости сѣрнокислаго барита, весьма вѣроятно, что большая часть данной соли барія переходитъ въ тѣлѣ въ сѣрнокислый баритъ. Описуемъ объясняетъ дѣйствіе солей барія именно образованіемъ сѣрнокислаго барита въ крови и происходящимъ влѣдствіе этого закупориваніемъ легочныхъ капилляровъ ¹⁾. Онъ утверждаетъ, что при своихъ опытахъ всегда находилъ баритъ въ легкихъ, а иногда и въ печени. Ціонъ не получилъ такого результата ²⁾.

Сѣрнокислый баритъ, какъ уже замѣчено, не всасывается и не можетъ быть причисленъ къ ядамъ. Если при судебно-химическомъ изслѣдованіи находятъ только эту соль и при томъ не было замѣчено никакихъ припадковъ, которые говорили бы за отравленіе баріемъ, то результатъ химическаго изслѣдованія не можетъ быть считаемъ доказательствомъ отравленія.

Тиди сдѣлалъ вѣроятнымъ, что, при отравленіи соединеніями барита, ихъ можно находить не только въ кишечномъ каналѣ, но и въ другихъ мѣстахъ. Онъ находилъ у кроликовъ, быстро умершихъ отъ отравленія хлористымъ баріемъ, присутствіе этого металла въ печени и мочѣ. — Въ трунахъ барій можетъ быть открываемъ очень долго, но въ тоже время должно доказать, что онъ не попалъ въ нихъ случайно (баритъ въ нѣкоторыхъ естественныхъ известковыхъ породахъ, въ воздѣлываемой почвѣ, въ минеральныхъ водахъ и т. д.).

§ 519. При химическомъ изслѣдованіи на баритъ также должно имѣть въ виду сильное сродство его къ сѣрной кислотѣ. Если мы разрушаемъ, напримѣръ, органическія примѣси бертолетовою солью и соляной кислотой, то находящаяся въ объектѣ свободная или въ видѣ солей сѣрная кислота связываетъ отчасти

¹⁾ Virchow's Archiv, т. 28, стр. 233.

²⁾ Arch. f. Anat. u. Phys., 1866, стр. 196.

или вполне имѣющійся баритъ, и потому въ растворъ переходятъ часто только слѣды баритовой соли. Кромѣ того, должно имѣть въ виду, что названной обработкой окисляется въ сѣрную кислоту и сѣра, находящаяся въ бѣлковыхъ веществахъ и т. д. Образовавшаяся же кислота въ свою очередь осадитъ часть барита. (Сѣрнокислыя соли, какъ противоядія при отравленіи баритомъ). Сѣрнокислый баритъ будетъ находиться въ жидкости въ видѣ бѣлаго осадка, который можно отдѣлить фильтраціей. Только та часть барита, которая не встрѣтитъ сѣрной кислоты, перейдетъ въ фильтратъ въ видѣ хлористаго барія.

§ 520. Хлористый барій не осаждается изъ раствора ни сѣроводородомъ ¹⁾, ни (послѣ прибавленія нашатыря) сѣрнистымъ аммоніемъ и тѣмъ легко можетъ быть отличенъ отъ хлористыхъ соединений предыдущихъ металловъ. Сѣрная кислота осаждаетъ баритъ въ видѣ *бѣлаго осадка*, почти нерастворимаго въ разведенной соляной кислотѣ. Будетъ или нѣтъ открытъ такимъ образомъ баритъ, во всякомъ случаѣ, на основаніи вышеизложеннаго, желательно нерастворимый и отфильтрованный остатокъ отъ обработки бертолетовой солью и соляной кислотой подвергнуть дальнѣйшему изслѣдованію на баритъ.

Лучше всего отфильтрованный и промытый остатокъ, нерастворимый въ хлорной смѣси, высушить и сжечь въ платиновой чашечкѣ, золу смочить дымящейся азотной кислотой и еще разъ прокалить. Затѣмъ остатокъ смѣшивается съ четвернымъ количествомъ углекислаго натра-кали ²⁾, и смѣсь накаливается такъ, чтобы послѣдняя часть смѣси расплавилась. Охлажденная масса отдастъ въ воду сѣрнокислыя щелочи и избытокъ углекислаго натра-кали. Баритъ остается нераствореннымъ, въ видѣ углекислой соли. Собравъ и промывъ послѣднюю на фильтрѣ, растворяютъ въ разведенной соляной кислотѣ, выпариваютъ растворъ на водяной банѣ до-суха и остатокъ хлористаго барія (который долженъ быть нерастворимъ въ крѣпкомъ алкоголѣ) снова раст-

¹⁾ Въ особенности желательно, чтобы при пропусканіи сѣроводорода въ жидкости не было ни свободнаго хлора, ни окисловъ его. Мыслимо, что небольшая часть сѣроводорода можетъ окислиться въ сѣрную кислоту, которая съ своей стороны осадитъ часть барита.

²⁾ Смѣсь изъ 13 чч. сухаго чистаго поташа и 10 чч. безводной чистой соды.

воряють въ небольшомъ количествѣ перегнанной воды. Растворъ этотъ долженъ давать слѣдующія *реакціи*.

1) Капля раствора, разведеннаго болѣе значительнымъ количествомъ воды, должна давать съ сѣрной кислотой и съ сѣрнокислыми солями (напримѣръ, съ гипсовой водой и воднымъ растворомъ сѣрнокислаго стронціана) бѣлый осадокъ, нерастворимый въ разведенной соляной кислотѣ.

2) Кремнефтористоводородная кислота должна давать бѣлый кристаллическій осадокъ.

3) Углекислый амміакъ—бѣлый осадокъ.

4) Кислое хромокислосое кали—желтый осадокъ.

Хлористый барій окрашиваетъ чистое газовое или водородное пламя въ красивый зеленый цвѣтъ. Если насыпать темнаго сухаго хлористаго барія на фарфоровую пластинку, затѣмъ облить алкоголемъ и зажечь его, то пламя окрашивается въ зеленый цвѣтъ. Объ отношеніи барія къ спектральному анализу см. Fresenius'a Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 1 и 2.

Если желаютъ испытать, не содержитъ ли объектъ изслѣдованія еще растворимой баритовой соли, то можно извлечь ее водой (въ діализаторѣ). (Если имѣютъ въ виду углекислый или образовавшійся въ объектѣ фосфорнокислый баритъ, то обрабатываютъ его водою и такимъ количествомъ соляной кислоты, чтобы получилась явственно кислая реакція). Вытяжка можетъ быть обработана затѣмъ углекислымъ амміакомъ; образовавшійся бѣлый осадокъ можетъ быть отфильтрованъ и послѣ промывки снова растворенъ въ соляной кислотѣ. Остатокъ выпареннаго до-суха раствора въ соляной кислотѣ долженъ давать вышеописанныя реакціи.

Если предполагаютъ отравленіе ѣдкимъ баритомъ и имѣютъ основанія (по замѣченной щелочной реакціи) ожидать найти въ изслѣдуемомъ объектѣ неразложившійся еще ядъ, то можно произвести извлечение алкоголемъ. Послѣдній долженъ растворить ѣдкій баритъ; остатокъ отъ выпариванія спиртной вытяжки, будучи растворенъ въ водѣ, долженъ давать щелочную реакцію, а при пропусканіи углекислоты—бѣлый осадокъ углекислаго барита, который, какъ сказано выше, долженъ быть подвергнутъ дальнѣйшимъ изслѣдованіямъ.

§ 521. Какъ *corpus delicti*, можно представить маленькую порцію хлористаго барія и немного сѣрнокислаго барита.

§ 522. При изслѣдованіи на баритъ, возможно было бы *смѣшеніе съ стронціаномъ*, о соединеніяхъ котораго, впрочемъ, утверждаютъ, что они неядовиты. Отличительными признаками могутъ служить слѣдующіе:

1) Сѣрнокислая соль стронціана нѣсколько легче растворима, чѣмъ соль барія. Въ концентрированныхъ водныхъ растворахъ сѣрнокислаго стронціана хлористый барій производитъ осадокъ. Гипсовая вода должна только постепенно мутиться отъ соли стронція.

2) Кремнефтористо-водородная кислота и кислое хромокислое кали не даютъ въ растворахъ стронція никакого осадка.

3) Хлористый стронцій растворимъ въ алкоголь, растворъ его горитъ великолѣпнымъ кармазинно-краснымъ пламенемъ. Такимъ-же цвѣтомъ хлористый стронцій окрашиваетъ и пламя свѣтильнаго газа или водорода. О спектроскопическихъ свойствахъ стронція см. Fresenius'a Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 1 и 2.

§ 523. Еще менѣе возможно *смѣшать баритъ съ известью*, такъ какъ сѣрнокислая соль послѣдней гораздо легче растворима, чѣмъ сѣрнокислый баритъ и очень легко растворяется въ разведенной соляной кислотѣ. Такой концентрированный горячій растворъ въ соляной кислотѣ, при охлажденіи, часто выдѣляетъ часть сѣрнокислой извести въ видѣ *бѣлыхъ кристалловъ*; въ отстоявшейся прозрачной жидкости хлористый барій тотчасъ-же производитъ обильный бѣлый осадокъ. Сѣрнокислая известь (и стронціанъ) превращается, при настаиваніи (въ теченіи 12 часовъ) съ растворомъ углекислаго амміака, въ углекислую известь (или стронціанъ); сѣрнокислый баритъ при тѣхъ-же условіяхъ остается неизмѣненнымъ ¹⁾. Для различенія барита и извести могутъ служить еще слѣдующія реакціи:

2) Хлористый кальцій легко растворяется въ алкоголь и окрашиваетъ пламя его въ оранжево-красный цвѣтъ; также окрашиваетъ онъ пламя водорода и безцвѣтное пламя свѣтильнаго

¹⁾ См. Г. Розе. въ Poggendorff's Annalen, т. 93, стр. 286, 299 и 427.

газа. Азотнокислая известь также растворима въ алкоголь (азотнокислый баритъ и стронціанъ нерастворимы).

2) Кремнефтористо-водородная кислота не осаждаетъ солей извести.

3) Сѣрнокислая известь растворима въ сѣрноватистокисломъ патрѣ; сѣрнистый баритъ нерастворимъ ¹⁾).

§ 524. *Хлористый барій* (barium chloratum seu muriaticum, terra ponderosa salita) кристаллизуется въ безцвѣтныхъ табличкахъ двучленной системы, теряющихъ только при 100° кристаллизационную воду. При 15° Ц. растворимъ нѣсколько болѣе, чѣмъ въ 2 чч. воды; при температурѣ кипѣнія растворяется приблизительно въ 1¼ части воды. Растворъ имѣетъ нейтральную реакцію и неприятный остросоленый вкусъ. Отъ прибавленія соляной и азотной кислотъ выделяются кристаллы хлористаго барія, которые снова растворяются въ избыткѣ воды. Въ алкоголь хлористый барій растворимъ очень трудно.

Азотнокислый баритъ (baruta nitrica) кристаллизуется также въ безцвѣтныхъ кристаллахъ правильной системы, которые растворимы приблизительно въ 12 чч. холодной и 3—4 частяхъ кипящей воды. Изъ раствора (нейтральной реакціи) выделяется соляной и азотной кислотами въ кристаллическомъ видѣ. Алкоголь не растворяетъ этой соли. При сильномъ нагреваніи она распадается на баритъ, кислородъ и окись азота.

Углекислый и сѣрнокислый баритъ очень трудно растворимы въ водѣ, но первый растворяется въ разведенной соляной и азотной кислотахъ (и даже въ водѣ, содержащей углекислоту), послѣдній не растворяется. При прокалываніи углекислый баритъ отдаетъ свою углекислоту и обращается въ *ѣдкій баритъ, растворимый въ водѣ*. Растворъ его выделяетъ листоватые кристаллы (съ 8 атомами кристаллизационной воды), которые снова растворяются въ 20 чч. холодной (15° Ц.) и въ 3 чч. кипящей воды, имѣютъ щелочную реакцію и такой-же вкусъ, поглощаютъ изъ воздуха углекислоту и, будучи нагрѣты до краснаго каденія, снова теряютъ всю воду. Въ алкоголь ѣдкій баритъ также растворимъ.

§ 525. *Количественное опредѣленіе барія* можетъ быть удобно производимо, при отсутствіи стронція, въ солянокисломъ растворѣ, полученіе котораго указано выше. Растворъ разбавляютъ водою, прибавляютъ нѣсколько свободной кислоты и затѣмъ разведенной сѣрной кислоты (1 : 300). Осажденный сѣрнокислый баритъ послѣ 12-часоваго отстаиванія отфильтровывается и промывается. Известь при этихъ условіяхъ остается въ растворѣ,

¹⁾ См. Дюла въ *Annal. f. Chem. u. Pharm.*, т. 79, стр. 30. — Сѣрноватистокислый патръ, какъ сказано уже выше, можетъ быть употребляемъ для отдѣленія сѣрнокислой окиси свинца отъ сѣрновислаго барита. Первая окрашивается сѣрководородомъ въ черный цвѣтъ и растворяется въ виннокаменнокисломъ амміакѣ, послѣдній не растворяется.

если только не находится въ ненормально большомъ количествѣ. Для полной увѣренности осадокъ на фильтрѣ можно промыть растворомъ сѣрноватистокислаго натра. Осадокъ высушивается, соскабливается съ фильтры, фильтра сжигается, и пепель ея прокаливается съ сѣрнокислымъ баритомъ. Если есть поводъ опасаться, что небольшое количество сѣрнокислаго барита возстановится въ сѣрнистый барій, то остатокъ отъ прокаливанія смачивается дымящейся азотной кислотой и снова прокаливается. 100 чч. сѣрнокислаго барита отвѣчаютъ 65,67 чч. барита или 58,8 чч. барія.—Объ отдѣленіи отъ стронція и т. д. см. Фрезениуса *Anleitung zur quant. Analyse*.

Ядовитыя соединенія щелочей и кальція.

§ 526. Соединенія щелочей, какъ замѣчено уже выше, заслуживаютъ нашего вниманія съ различныхъ точекъ зрѣнія. Прежде всего они встрѣчаются намъ въ судебно-химическомъ анализѣ, какъ основанія солеобразныхъ соединеній, кислоты которыхъ отличаются ядовитыми свойствами (мышьяковокислый и мышьяковистокислый натръ, оловянокислый натръ, хромовокислосое кали и пр.). Затѣмъ щелочные металлы заслуживаютъ вниманія въ томъ отношеніи, что, будучи введены въ тѣло, могутъ, благодаря ихъ сильно ѣдкому свойству, вызывать въ высшей степени вредныя измѣненія и даже смерть. Въ этомъ отношеніи прежде всего должно указать на такъ называемые *гидраты щелочей*, на болѣе слабыя по дѣйствию *углекислыя соли щелочей*, на вошедшія въ недавнее время въ технику основныя *кремнекислыя соли* (растворимое стекло) и на *сѣрнистыя соединенія* (которые, впрочемъ, заслуживаютъ также вниманія, какъ источникъ образованія сѣроводорода). (Далѣе, должно упомянуть объ ѣдкой извести, которая, какъ извѣстно, въ смѣси съ мукой употребляется иногда, какъ отравя для крысъ). Наконецъ, и это пока относится именно къ соединеніямъ калия, опыты показали, что слишкомъ большія количества нѣкоторыхъ изъ нихъ (*селитра* ¹⁾), хлорноватокислосое кали), будучи введены въ желудокъ, дѣйствуютъ ядовито, и что даже относительно небольшія количества, какъ кажется, всѣхъ

¹⁾ Относительно азотнокислаго натра мы знаемъ, что онъ можетъ быть переносимъ въ гораздо большихъ количествахъ.

солей калия, будучи впрыснуты прямо въ кровь, могутъ вызвать очень опасныя явленія и даже въ короткое время причинять смерть ¹⁾, тогда какъ натронная соль той-же кислоты можетъ быть часто вводимъ въ тѣло тѣмъ же путемъ и въ болѣе значительномъ количествѣ, безъ всякаго вреда.

Мы должны пока сознаться, что если на основаніи этихъ свойствъ калийныхъ солей будетъ произведено какое-либо преступленіе, которое затѣмъ должно быть открыто, то химія пока мало можетъ помочь.

§ 527. При отравленіяхъ *селитрой*, вводимой въ тѣло чрезъ ротъ, смерть чаще наблюдается при явленіяхъ *gastro-enteritidis*. Однако, мы имѣемъ случай, описанный нѣсколько лѣтъ назадъ Шёвалье, при которомъ смерть быстро произошла при явленіяхъ поноса, но при этомъ не было замѣчено никакого «разстройства желудка» и никакихъ неправильностей пульса ²⁾. Извѣстно, что въ такихъ случаяхъ часть селитры часто удаляется изъ тѣла со рвотой, большая же часть быстро всасывается стѣнками желудка и попадаетъ въ кровь. Какимъ образомъ выдѣляется при этомъ соль, разлагается ли часть ея и какимъ путемъ это совершается, остается невыясненнымъ. Фактъ тотъ, что послѣ употребленія селитры, значительная часть азотной кислоты снова можетъ быть найдена въ мочѣ ³⁾ и что здѣсь она, вѣроятно, находится отчасти въ видѣ азотнокислаго кали ⁴⁾. По этому, при предполагаемомъ отравленіи селитрой, желательно изслѣдованіе мочи.

Какъ дѣйствуетъ при такихъ-же условіяхъ *хлорноватокислое кали*, — это до сихъ поръ не установлено. Фактъ тотъ, что хлорноватая кислота можетъ быть вскорѣ находима въ мочѣ, въ слюпѣ, въ потѣ, въ слезахъ, молокѣ и т. д.

Если желаютъ изслѣдовать одно изъ перечисленныхъ отдѣлений на азотнокислую или хлорноватокислую соль, то выпари-

¹⁾ См. объ этомъ сообщенія Гутмана въ *Berliner klin. Wochenschr.*, 1865, № 31, 35 и 36 и *Arch. f. path. Anat.*, т. 35, стр. 45, а также Подкопаса въ *Arch. f. path. Anat.*, т. 33, стр. 505.

²⁾ *Journal. de Chim. méd.*, 1868, стр. 68.

³⁾ См. Франца Шульце, *Die gasvolumetrische Analyse, als Hilfsmittel für chemische Untersuchungen*, 1863, стр. 33.

⁴⁾ Вёлеръ также, какъ и Рейнаръ, доказать присутствіе кали, тогда какъ уже ранѣе Орфла обратилъ вниманіе на значительное содержаніе его въ мочѣ, печени, селезенкѣ и почкахъ послѣ отравленія селитрой.

вають его на водяной банѣ до-суха, извлекають остатокъ небольшимъ количествомъ кипящей воды и производять съ этой вытяжкой нижеописанныя реакціи. При изслѣдованіи кишечнаго капала на эти соли также должно получать водную вытяжку.

При опытахъ съ діализомъ во внѣшней жидкости снаряда во всякомъ случаѣ можно ожидать нѣкотораго количества азотно-кислаго или хлорноватокислаго кали, и этотъ способъ открытія пригоденъ именно для названныхъ ядовъ.

§ 528. *Азотнокислое кали* (*kali nitricum, nitrum, селитра*) кристаллизуется обыкновенно легко въ безцвѣтныхъ призматическихъ кристаллахъ, принадлежащихъ къ ромбической системѣ (впрочемъ, селитра диморфна) и несодержащихъ кристаллизаціонной воды, но трескающихся при нагрѣваніи. На холоду кристаллы растворяются приблизительно въ 7,3 чч. воды (0°); при 126° (точка кипѣнія концентрированнаго раствора) растворимы въ 0,3 чч. Въ алкоголь селитра растворяется трудно. При нагрѣваніи она плавится, а при болѣе сильномъ нагрѣваніи отдастъ кислородъ и, наконецъ, окислы азота. На углѣ вспыхиваетъ. Она заслуживаетъ особеннаго вниманія, какъ составная часть пороха. Если на застрѣлившемся самоубійцѣ желаютъ доказать, что выстрѣлъ былъ произведенъ на близкомъ разстояніи, то должно помнить, что между продуктами взрыва пороха встрѣчается сѣрнистый калий. Вещество это должно извлечь вымачиваніемъ въ водѣ частей одежды, находившихся вблизи отъ раны, и затѣмъ доказать его присутствіе по синему окрашиванію, которое оно временно принимаетъ при смѣшиваніи съ растворомъ нитропруссиднаго натрія. О реакціяхъ азотной кислоты см. § 562.

Азотнокислый натръ (*natrum nitricum, nitrum cubicum, чилийская селитра*) кристаллизуется въ очень тупыхъ, безцвѣтныхъ ромбоэдрахъ, также несодержащихъ воды. Онъ растворяется при обыкновенной температурѣ нѣсколько болѣе, чѣмъ въ равномъ по вѣсу количествѣ воды, нѣсколько гипроскопиченъ и также немного растворяется въ алкоголь. Тогда какъ калийная селитра окрашиваетъ безцвѣтное газовое или спиртовое пламя въ фиолетовый цвѣтъ, натровая соль сообщаетъ пламени яркожелтый цвѣтъ. Отношеніе къ нагрѣванію одинаково съ калийной селитрой. Объ остальныхъ реакціяхъ см. § 535, о реакціяхъ азотной кислоты—§ 562.

Хлорноватокислое кали (*kali chloricum*) кристаллизуется въ безцвѣтныхъ ромбическихъ табличкахъ, обладающихъ сильнымъ преломленіемъ свѣта и несодержащихъ кристаллизаціонной воды. Соль эта растворяется при 0° въ 30 чч. воды, а при 104° въ 1,4 чч. Въ краснокальномъ жарѣ она разлагается съ трескомъ и затѣмъ плавится. Сначала она распадается на кислородъ, хлористый калий и хлорноватое кали, а послѣднее поздиѣ также распадается на кислородъ и хлористый калий. Съ углемъ даетъ сильный взрывъ, съ соляной кислотой выдѣляетъ хлоръ. Смѣсь соля съ сахаромъ воспламеняется при наливаніи по каплямъ Нордгаузенской сѣрной кислоты.

§ 529. Съ гораздо болѣеюю увѣренностью, чѣмъ при вышеописанныхъ соединеніяхъ, удастся распознать отравленіе *подкими щелочами, углекислыми и кремнекислыми солями металловъ*

этой группы. Если такіа вещества дѣйствительно были употреблены въ такихъ пріемахъ и въ такой концентраціи растворовъ, что могли оказать вредное дѣйствіе, то оно едва ли можетъ остаться незамѣченнымъ. Сильный щелочной вкусъ, сильное ѣдкое дѣйствіе, обнаруживающееся тотчасъ-же въ полости рта, пищеводѣ, желудкѣ, — короче, вездѣ, куда попадаетъ ядовитое вещество; сильныя воспаленія и размягченія, которыя оно производитъ и которыя могутъ дойти до прободенія стѣнокъ пищевода и желудка; сильно щелочная реакція жидкаго содержимаго желудка и массъ, отхаркиваемыхъ или извергаемыхъ рвотою, а также и мочи, если она имѣется — все это такіе признаки, которые въ совокупности едва ли могутъ указывать на что-либо иное.

§ 530. Рѣшенія вопроса о томъ, какое именно вещество послужило для отравленія, т. е., ѣдкій натръ или ѣдкое кали и т. д., возможно достигнуть только количественнымъ анализомъ, такъ какъ и натръ и кали суть нормальныя составныя части животнаго тѣла и большей части пищевыхъ веществъ. Этому анализу должно подвергать не только остатокъ веществъ, послужившихъ для отравленія или рвоту и желудокъ съ его содержимымъ, но также мочу и каловыя массы. О нѣкоторыхъ анализахъ такихъ предметовъ, которые должны быть взяты для сравненія, см. Группъ-Безанца: *Lehrbuch der physiol. Chemie*.

Относительно химическаго *изслѣдованія* должно замѣтить слѣдующее: прежде всего должно убѣдиться въ реакціи изслѣдуемаго вещества посредствомъ лакмусовой бумаги. Если твердыя и жидкія вещества находятся вмѣстѣ, то часть жидкости можно отфильтровать и изслѣдовать реакцію этой части отдѣльно. Еще лучше, вмѣсто извлеченія водою производить кипяченіе съ алко-големъ, который растворяетъ, какъ кали, такъ и натръ. Если желаютъ опредѣлить все количество кали и натра, т. е., общее количество свободныхъ и связанныхъ основаній, то часть изслѣдуемой массы должно высушить и сухой остатокъ обуглить; затѣмъ уголь обработать водою, водную жидкость пока сохранить, а уголь совершенно сжечь. Послѣ того, какъ водная вытяжка угля будетъ еще наставиваема съ остаткомъ отъ сжиганія и затѣмъ профильтрована (при чемъ, если, какъ ядъ, была употреблена ѣдкая известь, углекислая соль ея должна остаться большею частію нерастворенной), испытываютъ реакцію фильтрата, вы-

париваютъ, если нужно, часть жидкости и затѣмъ производятъ реакціи на отдѣльныя вещества, которыя могутъ здѣсь встрѣтаться.

§ 531. Если бы причиной отравленія было *подкое кали*, то оно должно дать слѣдующія *реакціи*, вообще характеристичныя для растворимыхъ калийныхъ солей:

1) Часть жидкости, сгущенной выпариваніемъ, обработанная виннокаменной кислотой въ избыткѣ, даетъ кристаллическій осадокъ кислаго виннокаменноокислаго кали. Если послѣднее образуется не тотчасъ, то слѣдуетъ подождать нѣкоторое время, при частомъ взбалтываніи жидкости. Прибавленіе небольшого количества виннаго спирта также способствуетъ осажденію, но при этомъ могутъ выдѣлиться и постороннія вещества. Если употребленъ былъ спиртъ, то осадокъ должно отфильтровать, высушить и прокалить для того, чтобы убѣдиться, что осажденное вещество есть дѣйствительно виннокаменноокислая соль, а не хлористый натрій и тому подобное. Виннокаменноокислая соль оставляетъ, послѣ прокаливанія, углекислосое кали. Если жидкость содержитъ много извести, въ чемъ можно убѣдиться появленіемъ осадка отъ щавелевоокислаго амміака въ растворѣ, пересыщенномъ уксусной кислотой, то она должна быть предварительно осаждена названными реактивами. Фильтратъ, отдѣленный отъ щавелевоокислой соли, должно выпарить, прокалить, остатокъ снова растворить въ водѣ и *тогда только производить пробу съ виннокаменной кислотой*.

2) Часть раствора, нѣйтрализованная соляной кислотой и обработанная хлористой платиной и алкоголемъ, должна дать желтый кристаллическій осадокъ хлороплатината калия. Послѣдній трудно растворимъ въ алкогольъ и почти нерастворимъ въ смѣси алкоголя (4 чч.) и эфира (1 ч.). Будучи сильно прокаленъ, онъ оставляетъ мелкоиздробленную платину и хлористый калий. Если въ изслѣдуемомъ объектѣ находятся амміачныя соли, то онѣ предварительно должны быть удалены прокаливаніемъ. Хлористый калий, внесенный въ безцвѣтное газовое или водородное пламя, окрашиваетъ его въ фіолетовый цвѣтъ. Фіолетовое окрашиваніе замѣчается особенно удачно при разсматриваніи пламени чрезъ темносинее стекло (окрашенное кобальтомъ). О спектроскопическихъ свойствахъ см. въ указанномъ мѣстѣ.

3) Кремнефтористоводородная кислота и хлорная кислота производятъ въ неслишкомъ разведенныхъ растворахъ безцвѣтные осадки, изъ которыхъ первый полупрозраченъ, а послѣдній кристаллическъ.

§ 532. *Количественное опредѣленіе окиси кали* производится такимъ образомъ, что изъ взвѣшеннаго, по вышеописанному способу, количества объекта получается двойная платиновая соль и послѣдняя взвѣшивается. Полученіе этой соли совершается такъ, что къ раствору, нѣйтрализованному соляной кислотой, прибавляется избытокъ (столько, чтобы и весь натръ превращенъ былъ въ соотвѣтственное двойное соединеніе) ¹⁾ и жидкость выпаривается на водяной банѣ до-суха. Полученный при этомъ остатокъ промывается смѣсью эфира со спиртомъ (см. выше) на фильтрѣ, предварительно взвѣшенной и высушенной при 110° Ц. до тѣхъ поръ, пока стекающая жидкость остается окрашенной, высушивается при 110° Ц. и взвѣшивается. 100 чч. осадка отвѣчаютъ 19,272 чч. окиси кали.

§ 533. Платиновый осадокъ можетъ быть представленъ, какъ *corpus delicti*.

§ 534. *Соединенія рубидія и цезія, хотя и раздѣляютъ химическія реакціи кали* на столько, что принимаются въ соображеніе только количественныя различія, относяція къ растворимости отдѣльныхъ солей и т. д. ²⁾ вмѣстѣ съ спектральной реакціей (1. с.), но соединенія эти такъ дороги и такъ трудно доступны, что свободно могутъ быть пройдены молчаніемъ.

§ 535. *Натрій* отличается отъ кали отрицательными реакціями со всѣми веществами, которыя даютъ съ калиемъ нерастворимые или трудно растворимые осадки ³⁾. Его кислая виинно-

¹⁾ Объ этомъ узнають поздно потому, что первая порція стекающаго спирта съ эфиромъ сильно окрашена въ желтый цвѣтъ.

²⁾ О различной растворимости хлороплатинатовъ кали, рубидія и цезія см. Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1, стр. 62. О хлорнокислыхъ соляхъ см. тамже, стр. 213. О кислой вииннокаменнокислой соли тамже, Jahrg. 2, стр. 70. О квасцахъ см. Chem. Centralbl., Jahrg. 10, n° 40. О дѣйствіи литія, натрія, кали, рубидія, цезія, серебра и талія, при непосредственномъ вырыскиваніи въ кровь, см. у Блока въ Journal of anatomy and physiology, 1873, 2 ser., n° 12, июнь.

³⁾ Осадокъ, производимый сюрмянокислымъ кали въ неслишкомъ разведенныхъ натровыхъ растворахъ, имѣетъ значеніе только тогда, когда въ рас-

каменнокислая соль также, какъ соли хлорной и кремнефтористоводородной кислотъ, легко растворимы, а его хлороплатинатъ растворимъ не только въ водѣ, но также въ алкогольѣ и смѣси его съ эфиромъ. Если должно быть доказано присутствіе натрія, то достаточно, чтобы водная вытяжка сожженного объекта, полученная вышеописаннымъ путемъ, дала остатокъ, который не содержалъ бы никакого другого металла и который въ безцвѣтномъ пламени давалъ бы яркожелтое окрашиваніе. Если освѣтить этимъ пламенемъ какой-либо предметъ, окрашенный іодною ртутью въ красный цвѣтъ, то онъ является болѣе свѣтлымъ, а при болѣебольшемъ содержаніи только желтоватымъ.

§ 536. Для того, чтобы удалить могущія находиться постороннія вещества (фосфорную кислоту, известь, магнезію и т. д.) и въ тоже время произвести количественное опредѣленіе, поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Къ водной вытяжкѣ прибавляютъ раствора полуторохлористаго желѣза и, послѣ прибавленія нашатыря, осаждаютъ изъ кипящей жидкости посредствомъ амміака фосфорную кислоту вмѣстѣ съ окисью желѣза. Изъ фильтрата щавелевокислымъ амміакомъ осаждаютъ известь. Жидкость, отфильтрованная отъ щавелевокислой извести, подкисляется соляной кислотой до кислой реакціи и выпаривается въ платиновой чашечкѣ до-суха (если можетъ находиться магнезія, то съ прибавленіемъ осажденной окиси ртути). Остатокъ прокаливается и взвѣшивается. Затѣмъ растворяютъ его въ водѣ (если что-либо остается нераствореннымъ, то это есть магнезія, которую отдѣляютъ фильтрованіемъ, и послѣ сжиганія фильтры вычитаютъ вѣсъ ея изъ найденнаго вѣса). Разность (послѣ того какъ вычтено будетъ количество *магнезии*) ¹⁾ будетъ представлять

творѣ находятся только калий и натръ. Получается реактивъ лучше всего раствореніемъ въ калииномъ щелокѣ осадка, происходящаго при смѣшеніи пятихлористой скорицы съ водою, послѣ отдѣленія его отъ постороннихъ веществъ.

¹⁾ Соединенія магнія, при изслѣдованіи кишекъ, также встрѣчаются иногда въ большихъ количествахъ, такъ какъ часто употребляются въ значительныхъ приѣмахъ, какъ лекарство. Отравленія отъ чрезвычайно большихъ приѣмовъ встрѣчаются рѣдко. (Одинъ случай отравленія горькой солью сообщенъ Эйромъ въ Med. a. surg. Rep., 1868, стр. 79). Если желаютъ произвести изслѣдованіе на соединенія магнія, то въ желудкѣ и верхнихъ частяхъ кишечнаго канала ихъ можно встрѣтить, по крайней мѣрѣ отчасти, растворенными, въ нижнихъ же частяхъ кишечнаго канала они находятся въ видѣ

смѣсь хлористаго натрія и хлористаго калия; хлористый калий опредѣляется вышеописаннымъ (§ 532) способомъ (100 частей хлороплатината соотвѣствуютъ 30,607 частей хлористаго калия), и количество его вычитается изъ общей суммы; остатокъ покажетъ количество хлористаго натрія. 100 чч. хлористаго натрія соотвѣствуютъ 53,022 чч. окиси натрія. — Хлороплатинатъ натрія, находящійся въ фильтратѣ хлороплатината калия, можетъ быть полученъ выпариваніемъ его раствора (въ смѣси съ избыткомъ хлористой платины). Для выдѣленія хлористаго натрія смѣсь растворяютъ въ водѣ; жидкость кипятятъ и пропускаютъ чрезъ нее, при поддержаніи температуры въ 100° Ц., сѣроводородъ въ теченіи отъ 1/2 до 1 часа, затѣмъ отфильтровываютъ платиновый осадокъ и выпариваютъ фильтратъ. Остающійся при этомъ хлористый натрій можетъ быть представленъ, какъ *corpus delicti*.

§ 537. Конечно, смѣсь хлористыхъ соединений можетъ содержать также и литій, но послѣдній легко можетъ быть узнавъ по яркому кармазиновокрасному окрашиванію спиртоваго пламени. Отъ стронціана онъ отличается спектральной реакціей, а также и тѣмъ, что изъ разведенныхъ водныхъ растворовъ не осаждается углекислымъ амміакомъ. Впрочемъ, для насъ литій, по своей рѣдкости, не имѣетъ никакого значенія.

§ 538. Если желаютъ опредѣлить, сколько свободной щелочи (при углекислой соли) находится еще въ объектѣ изслѣдованія, то настаиваніемъ съ водою взвѣшеннаго количества объекта получаютъ вытяжку, объемъ которой, послѣ процѣживанія, точно устанавливается. Эту вытяжку приливаютъ изъ бюретки приблизительно къ 20 куб. сант. титрованной сѣрной кислоты

углекислой соли. Открытіе ихъ нетрудно. Особеннаго вниманія заслуживаетъ то обстоятельство, что въ растворахъ, обработанныхъ нашатыремъ, углекислый амміакъ не даетъ осадка, но осадокъ (кристаллическій) получается отъ фосфорнокислаго натра. Впрочемъ, нахожденіе магнія имѣетъ значеніе только при количественномъ опредѣленіи, такъ какъ элементъ этотъ принадлежитъ къ нормальнымъ составнымъ частямъ тѣла. Количественное опредѣленіе можетъ быть произведено осажденіемъ въ видѣ фосфорнокислой амміакомagneзій, послѣ сжиганія объекта и удаленія фосфорной кислоты, окиси железа и извести, посредствомъ укиселокислаго натра, амміака и щавелевокислаго амміака. При сжиганіи нужно избѣгать улетучиванія хлористаго магнія, для чего прибавляютъ избытокъ соды.

(на 1 литръ 49 грм. гидрата сѣрной кислоты) до тѣхъ поръ, пока кислота будетъ точно нѣйтрализована. Если вытяжка не имѣетъ очень темнаго цвѣта, то какъ указатель употребляютъ лакмусовую настойку, которая окрашивается кислотой въ явственно красный цвѣтъ. Въ такомъ случаѣ щелочная жидкость прибавляется до тѣхъ поръ, пока не появится фіолетово-синяго окрашиванія, сохраняющагося въ теченіи 1—2 минутъ и переходящаго отъ слѣдующихъ капель щелочнаго раствора въ чисто синее. Если жидкость окрашена слишкомъ сильно, то конецъ реакціи узнается тѣмъ, что время отъ времени капля смѣси помѣщается на синюю лакмусовую или куркумовую бумагу, пока первая не перестанетъ краснѣть, а послѣдняя не побурѣетъ. Если имѣемъ углекислыя щелочи, то жидкость во время опыта должна быть въ состояніи кипѣнія. Не слѣдуетъ поступать наоборотъ, т. е., приливать кислоту изъ бюретки, такъ какъ въ щелочной жидкости измѣненіе цвѣта лакмуса происходитъ не такъ быстро и не такъ легко замѣтно. Напротивъ, можно все количество вытяжки пересытить измѣреннымъ количествомъ титрованной сѣрной кислоты и опредѣлить избытокъ послѣдней растворомъ ѣдкаго натра (40 грм. гидрата натра на литръ воды). Каждый кубическій сантиметръ нормальной сѣрной кислоты, употребленной для насыщенія, отвѣчаетъ 0,0562 грм. ѣдкаго кали, 0,04 грм. ѣдкаго натра, 0,0692 грм. углекислаго кали, 0,053 грм. безводнаго углекислаго натра и 0,143 грм. кристаллизованной соды.

§ 539. Если имѣемъ основаніе предполагать отравленіе *льдкой известью* ¹⁾, то ранѣе уже было указано, гдѣ должно отыскивать большую часть этого соединенія. Упомянутый выше остатокъ отъ сжиганія растворяется въ разведенной соляной кислотѣ и присутствіе извести опредѣляется реакціями, описанными при баріѣ.

§ 540. Такъ какъ известь также принадлежитъ къ нормальнымъ составнымъ частямъ животнаго тѣла и находится также въ большинствѣ пищевыхъ веществъ, то и здѣсь желательно количественное опредѣленіе. Для этого сжигаютъ опредѣленное

¹⁾ О дѣйствіи нѣкоторыхъ соединеній кальція см. въ Comptes rendus, 1873, т. 76, стр. 349.

количество объекта, растворяют золу в соляной кислоте, обрабатывают раствор нашатырем и таким количеством полуторохлористого железа, чтобы вся фосфорная кислота могла быть связана с окисью железа, прибавляют в горячей жидкости аммиака (осадок должен быть окрашен от избытка окиси железа в желтобурый цвет), фильтруют и осаждают известь из фильтрата щавелевокислым аммиаком. Образовавшемуся осадку *щавелевокислой извести* дают осесть в течение 12 часов, затем его отфильтровывают, промывают и высушивают. В заключение осадок собирается с фильтры, фильтра сжигается и зола ее вместе с щавелевокислой известью нагревается сначала слабо, затем сильно помощью раздувательного меха до тех пор, пока два последовательных взвешивания тигля, охлажденного над серной кислотой, не дадут никакой разности во всѣх.

Полученная таким образом чистая известь может быть представлена, как *corpus delicti*.

§ 541. Если желают доказать, что исследуемый объект содержит еще несвязанную известь, то его прежде всего извлекают холодной водою. Профильтрованная вытяжка должна содержать в растворе часть яда, вообще трудно растворимаго. Если пропустить углекислоту, а для удаления избытка ее жидкость некоторое время прокипятить, то должен получиться белый кристаллический осадок углекислой извести (различаемый под микроскопом частью в виде ромбоэдров, частью в виде кристаллов арагонита). Осадок может быть растворен в соляной кислоте, и с раствором могут быть получены необходимые реакции.

§ 542. Здесь я должен еще раз замѣтить, что все эти определения кали, натра и извести имѣют только условное значение, именно на столько, на сколько они могут доказать, что в исследуемом объектѣ содержится больше этихъ веществъ, чѣмъ должно содержаться в нормальномъ состояніи. Такого рода определение может имѣть значение только тогда, когда были наблюдаемы остальные признаки, дѣлающіе вѣроятнымъ отравление ядами веществами. В отсутствіи же этихъ признаковъ должно въ особенности имѣть въ виду вопросъ, не попало ли найденное вещество въ объектъ случайно. При этомъ

можетъ быть такъ много случайностей, что искусственный защитникъ всегда найдетъ средство склонить приговоръ на свою сторону.

Я обратилъ особенное вниманіе, при отравленіи ѣдкими щелочами (или металлами щелочныхъ земель), на щелочную реакцію изслѣдуемаго объекта, но въ тоже время долженъ замѣтить, что явленіе это можетъ и не встрѣтиться. Если, напримѣръ, подлежитъ изслѣдованію содержимое желудка субъекта, отравленнаго однимъ изъ описываемыхъ веществъ, то часть яда можетъ быть нѣйтрализована кислотами желудочнаго сока, а другая часть можетъ быть удалена рвотой или же всосаться. Наконецъ, такъ какъ смертельный исходъ при такомъ отравленіи наступаетъ не тотчасъ, но лишь по прошествіи нѣсколькихъ часовъ или даже дней, то и остатокъ свободной щелочи можетъ постепенно нѣйтрализоваться. Съ другой стороны вещество, обладающее щелочной реакціей, можетъ быть введено въ тѣло не задолго до смерти съ совершенно иной цѣлю. Для примѣра укажемъ на возможность употребленія мыльной воды съ цѣлю вызвать рвоту.

§ 543. *Ѣдкое кали* (гидратъ кали, *kali causticum seu hydricum*) есть безцвѣтное вещество, въ сплавленномъ видѣ представляющее лучистую или зернистую кристаллизацию; оно весьма гигроскопично и растворяется въ водѣ почти во всехъ пропорціяхъ (*lixivium s. liquor kali caustici*). Изъ концентрированныхъ растворовъ оно иногда выдѣляется въ видѣ таблечекъ съ 4 атомами кристаллизаціонной воды. Растворъ имѣетъ сильно щелочной вкусъ и такую-же реакцію, дѣйствуетъ разъѣдающимъ образомъ на стеклянные и глиняные сосуды и притягиваетъ изъ воздуха углекислоту. Въ алкоголь также растворяется въ значительномъ количествѣ (*tinctura kalina*). Растворъ этотъ при стояніи дѣлается вскорѣ буровато-желтымъ и выдѣляетъ смолистый осстой (альдегидная смола). Въ медицинѣ часто употребляется въ видѣ палочекъ (*kali causticum in baculis*), а также и въ видѣ сѣтисъ съ ѣдкой известью (*causticum viennense*). Если ѣдкое кали не содержитъ углекислоты, то оно не должно давать никакого осадка въ известковой или баритовой водѣ, но въ растворѣ сулемы должно давать желтый осадокъ, а въ растворѣ азотнокислаго серебра—бурый; оба осадка не растворяются въ избыткѣ ѣдкаго кали.

Ѣдкій натръ (гидратъ натра, *natrum causticum s. hydricum*) во всехъ почти приведенныхъ свойствахъ сходенъ съ предыдущимъ, но тамъ, гдѣ получается въ большихъ количествахъ (мыльный камень, находящійся въ торговлѣ), имѣетъ крупнокристаллическую кристаллизацию. Сначала расплавляется на воздухѣ также, какъ и ѣдкое кали, и также поглощаетъ углекислоту, но затѣмъ выдѣляетъ кристаллы углекислаго натра.

Ѣдкая известь (*calcaria s. calx caustica s. viva*) имѣетъ бѣлый цвѣтъ и образуетъ болѣею частью компактные куски, притягивающіе влагу изъ воздуха и распадающіеся тогда въ пылеобразный порошокъ. Перейдя въ состояние гидрата, ѣдкая известь растворяется въ 738 чч. холодной воды (15°) и

въ 1270 чч. кипящей воды. Растворъ (aqua calcis) имѣетъ щелочной вкусъ и щелочную реакцію и на воздухъ мутится, поглощая также, какъ и въ сухомъ состояніи, углекислоту. При выпариваніи прозрачнаго раствора въ пустотѣ остаются гексагональныя таблечки гидрата извести. Растворы сахара и глицерина растворяютъ большее количество, чѣмъ вода (сахарная известь и т. д.) Въ спиртѣ ѣдкая известь нерастворима и тѣмъ отличается отъ ѣдкаго барита. Даже при бѣлокалительномъ жарѣ не плавится. Отъ *magnesii*, вводимой въ тѣло, какъ слабительное или противоядіе, известь отличается болѣею растворимостью въ водѣ, а также и тѣмъ, что магнезія растворяется въ соляной кислотѣ (избытокъ кислоты долженъ быть избѣгаемъ) и изъ раствора, обработаннаго нашатыремъ, не осаждается щавелевокислымъ амміакомъ, тогда какъ известь при тѣхъ-же условіяхъ, осаждается. Точно также изъ раствора въ уксусной кислотѣ, содержащаго избытокъ послѣдней, известь осаждается названнымъ реактивомъ; магнезія же остается въ растворѣ. Известковая вода въ растворахъ солей окиси ртути должна давать желтый осадокъ, а въ растворахъ серебра—бурый.

§ 544. Сказанное о щелочахъ приложимо вообще и къ *углекислымъ солямъ* ихъ, съ тѣмъ только отличіемъ, что послѣднія имѣютъ болѣе слабыя ѣдкія свойства. Заключенная въ нихъ углекислота представляетъ кислоту весьма слабую, легко выдѣляемую другими сильнѣйшими кислотами. Поэтому, если мы не находимъ углекислоты, то не всегда можемъ сомнѣваться въ томъ, что ранѣе *находилась* углекислая соль, а также, находя углекислыя щелочи, не всегда можемъ утверждать, что щелочь была введена въ видѣ углекислой соли. Такъ какъ углекислыя щелочи трудно растворимы въ винномъ спиртѣ, то, при извлеченіи ихъ, должно избѣгать употребленія этой жидкости.

§ 545. *Углекислая кали* (поташъ, *kali carbonicum*, *cineres clavellati*) употребляется въ практикѣ въ болѣе или менѣе чистой формѣ. Самая чистая соль, которая въ настоящее время получается, напримѣръ, изъ Стасфуртовскаго хлористаго калия или сжиганіемъ виннаго камня (*k. carb. e tartaro*), безцвѣтна, порошкообразна, гигроскопична, на воздухѣ распыливается. Концентрированные ея растворы даютъ иногда кристаллическій отстой съ двумя атомами кристаллизаціонной воды. Растворы имѣютъ щелочной вкусъ и щелочную реакцію; въ известковой и баритовой водѣ, а также въ растворахъ горькой соли и серебра даютъ бѣлые осадки. Съ кислотами шипятъ. О содержаніи въ ѣдкомъ кали и ѣдкомъ натрѣ соответственныхъ углекислыхъ солей узнаютъ по осадкамъ, которые эти вещества даютъ въ баритовой водѣ. Абсолютный алкоголь не растворяетъ углекислаго кали. При нагреваніи соль плавится, а при очень высокой температурѣ она улетучивается, не отдавая предварительно углекислоты.

Углекислый натръ (сода, *natrum carbonicum*) кристаллизуется въ безцвѣтныхъ кристаллахъ 2- и 1-членной системы съ 10 атомами кристаллизаціонной воды; кристаллы не распыляются, но, уже при сохраненіи на воздухѣ, выветриваются, отдавая воду; при нагреваніи плавятся въ кристаллиза-

ціонной водѣ и, наконецъ, теряютъ ее вполне. При 20° они растворимы приблизительно въ 5 чч. воды, при 104,6°—приблизительно въ 0,23 чч. Растворъ вообще представляетъ вкусъ и реакціи, свойственные предыдущей соли. Сода также почти нерастворима въ абсолютномъ алкоголѣ.

§ 546. *Кислыя углекислыя соли* щелочныхъ металловъ гораздо менѣе ѣдки, чѣмъ нейтральныя; онѣ переносятся безъ вреда въ большихъ дозахъ и, какъ извѣстно, часто употребляются въ медицинѣ. Выдѣляются онѣ также, какъ и предыдущія; въ водѣ не такъ легко растворимы, какъ соответственные нейтральныя соли. Уже при кипяченіи раствора, также имѣющаго щелочную реакцію и почти чисто соленый вкусъ, а особенно легко при нагреваніи сухой соли онѣ превращаются, отдавая углекислоту, вполне или отчасти, въ нейтральныя соли. Въ алкоголѣ онѣ трудно растворимы. Кислая *калійная соль* отличается отъ нейтральной тѣмъ, что даетъ кристаллы, постоянныя на воздухѣ. Натронная соль растворима приблизительно только въ 11 чч. холодной воды. Обѣ въ чистомъ видѣ не даютъ никакого осадка въ растворѣ горькой соли.

§ 547. Относительно легче всего открыть происшедшее по ошибкѣ и т. д. отравленіе *основной кремнекислой щелочью* ¹⁾. Незначительное сродство, которымъ обладаетъ при такихъ условіяхъ кремневая кислота, говоритъ за то, что она легко можетъ выдѣляться изъ своихъ соединений, а ея колоидный характеръ и большая склонность приставать къ твердымъ веществамъ—за то, что она чрезвычайно медленно можетъ всасываться или выводиться изъ тѣла. Зола вещества, содержащаго растворимое стекло, должна быть смочена соляной кислотой и прокалена; затѣмъ, будучи извлечена водой, подкисленной соляной кислотой, она должна дать кремневую кислоту въ видѣ огнестойкаго остатка, нерастворимаго въ водѣ и кислотахъ. Однако, и здѣсь должно имѣть въ виду возраженіе, что съ пищей, въ особенности растительной, мы большею частію принимаемъ, хотя и не значительныя, количества кремневой кислоты.

§ 548. *Стрныстыя соединенія щелочей и стрныстый кальцій*, употребляемый для удаленія шерсти съ кожъ, растворимы въ

¹⁾ Объ употребленіи растворимаго натроннаго стекла, какъ противугниlostнаго средства, см. у Работо и Панильона, а также у Нико въ Compt. rend., т. 75.

водѣ и могутъ быть извлекаемы ею изъ объектовъ изслѣдованія. Однако, должно имѣть въ виду, что, при производствѣ діалитическаго опыта, значительныя количества будутъ переходить во внѣшнюю жидкость весьма медленно, такъ какъ растворимыя сѣрнистыя соединенія, какъ мнѣ кажется, обладаютъ еще меньшей способностію къ диффузіи, чѣмъ гидраты щелочей. Растворы ихъ болѣею частію—или съ самаго начала, если это будутъ многосѣрнистыя соединенія, или же послѣ нѣкотораго стоянія, если это будутъ односѣрнистыя соединенія или сульфогидраты, — становятся желтыми. Отъ прибавленія нитропруссиднаго натрія они принимаютъ красивый синефіолетовый цвѣтъ. Свинцовый сахаръ, мѣдный купоросъ, азотнокислая окись серебра и сулема даютъ въ нихъ осадки черныхъ или вскорѣ чернѣющихъ сѣрнистыхъ металловъ. Соляная кислота выдѣляетъ изъ нихъ сѣроводородъ, при чемъ при многосѣрнистыхъ соединеніяхъ происходитъ въ тоже время молочная муть отъ выдѣлившейся сѣры.

Если желаютъ качественно или количественно опредѣлить основаніе въ одномъ изъ такихъ сѣрнистыхъ соединеній, то предварительнымъ выпариваніемъ съ соляной кислотой должно получить его въ видѣ хлористаго маталла.

О хлорноватистокислыхъ соляхъ кали, натра и извести было говорено уже при хлорѣ.

В. Кислоты.

Общія замѣчанія.

§ 549. О веществахъ, соединенныхъ въ настоящую группу, можетъ быть сказано лишь немного общаго. Нѣкоторыя изъ нихъ, а именно обыкновенныя минеральныя кислоты, напр., сѣрная, азотная или соляная, далѣе, уксусная кислота могутъ быть тогда только названы опасными для здоровья, когда онѣ находятся въ очень концентрированномъ видѣ. Онѣ дѣйствуютъ тогда сильно разъѣдающимъ образомъ ¹⁾. Въ разведенныхъ растворахъ онѣ часто переносятся даже въ большихъ количествахъ, и ихъ нейтральныя соли съ такими основаніями, которыя невредны сами по себѣ, могутъ быть тоже употребляемы безъ вреда въ довольно

¹⁾ См. *Grupe, Ueber die Mineralsäurenvergiftung*, Берлинъ, 1870, в *Monatsschrift für die Heilkunde*, 1872, стр. 231

большихъ приемахъ. Только кислыя соли дѣйствуютъ иногда вредно вслѣдствіе ихъ кислотности. Другія изъ относящихся сюда кислотъ могутъ быть вводимы въ тѣло, не вызывая явлений отравленія, только въ меньшихъ дозахъ, какъ въ чистомъ видѣ, такъ въ растворахъ и въ видѣ солей съ безвредными основаніями (виннокаменная кислота, лимонная). Для здоровья онѣ вредны только тогда, когда въ тѣло поступаютъ заразъ большія количества чистой кислоты или нѣкоторыхъ кислыхъ ея солей. Эти оба класса кислотъ интересуютъ насъ въ особенности потому, что онѣ часто, въ соединеніи съ ядовитыми основаніями, попадаютъ въ объекты судебно-химическаго изслѣдованія, и тогда ихъ открытіе, вмѣстѣ съ открытіемъ основанія, которому должно быть приписано отравленіе, можетъ быть важно. Исходя изъ послѣдней точки зрѣнія, я помѣстилъ здѣсь и меконовую кислоту; алкалоиды опія болѣею частію связаны съ нею.

Въ противоположность упомянутымъ кислотамъ должна быть установлена другая группа кислотъ, которыя дѣйствуютъ сильно ядовито уже и въ малыхъ дозахъ и при сильномъ разведеніи и которыя обнаруживаютъ свое дѣйствіе даже тамъ, гдѣ ихъ употребляютъ въ видѣ растворимыхъ солей. Къ нимъ я причисляю цавелевую и пикриновую кислоты.

§ 550 Мы начнемъ съ описанія *болѣе сильныхъ минеральныхъ кислотъ*. Намѣренныя или случайныя отравленія этими кислотами, особенно сѣрной, азотной и соляной, встрѣчаются тѣмъ болѣе часто, что всѣ эти вещества, благодаря ихъ разнообразному употребленію въ технику, легко доступны публикѣ.

Сѣрная, азотная и соляная кислоты.

§ 551. Обращаясь къ дѣйствію трехъ названныхъ кислотъ, мы должны признать, какъ и при ѣдкихъ щелочахъ, что, если наблюдается теченіе отравленія ими, то только въ меньшинствѣ случаевъ бываетъ затруднительнымъ правильное распознаваніе. Уже припадки, непосредственно слѣдующіе за введеніемъ яда въ тѣло: сильно ѣдкое дѣйствіе на пораженныя слизистыя оболочки и, какъ результатъ его, воспалительныя явленія, такъ характеристичны, что едва ли могутъ быть неправильно объяснены. Въ трупахъ лицъ, которыя не были наблюдаемы передъ смертію, измѣненія на слизистыхъ оболочкахъ рта, пищевода,

желудка (иногда также дыхательных путей) едва ли могут оставить какое-либо сомнѣніе, если только эти органы не подвергались еще гніенію. Въ послѣднемъ случаѣ, конечно, невозможно доказать отравленіе съ очевидностію. Вообще при отравленіи ѣдкими минеральными кислотами пораженныя слизистыя оболочки представляются блѣдными и покрытыми массами свернувшейся слизи; подлежащія части переполнены темной свернувшейся кровью, мѣстами покрыты подтеками, а мѣстами являются даже омертвѣвшими или прободенными ¹⁾. При отравленіяхъ сѣрной кислотой къ этому присоединяются иногда черноватые пятна на пораженныхъ мѣстахъ, тогда какъ азотная кислота, по крайней мѣрѣ въ нѣкоторыхъ случаяхъ, производитъ желтое окрашиваніе, которое мы замѣчаемъ также и при дѣйствіи этой кислоты на эпидермисъ и т. д.

§ 552. Всѣ три кислоты очень легко всасываются, и такъ какъ при отравленіи ими смерть наступаетъ болѣею частію только по прошествіи одного или даже нѣсколькихъ дней, то не всегда можно предсказать, найдемъ ли мы въ кишечномъ капалѣ, химическими приемами, столько свободной кислоты ²⁾, чтобы этимъ могло быть доказано отравленіе. Кислоты эти очень быстро диффундируютъ чрезъ животныя перепонки и въ самомъ организмѣ возможно быстро и совершенно нейтрализуются основными веществами. Напротивъ, при выдѣленіи мочи, въ послѣдней нельзя не замѣтить значительнаго скопленія соотвѣтственной кислоты или, вѣрнѣе сказать, ея солей ³⁾. При этомъ должно, конечно, помнить, что, какъ сѣрниокислыя соли, такъ и хлористыя соединенія принадлежать къ нормальнымъ составнымъ частямъ мочи, а иногда въ ней находятся и азотнокислыя соли, при чемъ, однако, не можетъ быть и рѣчи объ отравленіи. Увеличенное выдѣленіе данной кислоты можетъ быть обусловлено также болѣе обильнымъ введеніемъ ея солей (глауберовой соли, горькой соли,

¹⁾ *Стевенсонъ* въ *Guay's Hosp. Rep.*, 1872, т. 17, стр. 223.

²⁾ См., напримѣръ, *Отто* въ *Caspar's Vierteljahrsschr.*, II, 2, стр. 361, далѣе, *Бухнера* въ *Rep. f. Pharm.*, т. 15, стр. 241.

³⁾ О переходѣ сѣрной кислоты въ мочу см. далѣе подъ этимъ названіемъ, *Зака*, *Гюббингенъ*, 1859. О выдѣленіи азотной кислоты съ мочою см. между прочимъ, *Шульце*, *Die gasvolumetrische Analyse*, Ростоки, 1864, Штудлеръ стр. 33.

или азотнокислыхъ солей кали и натра) — въ видѣ лѣкарствъ. Понятно само собою, что особеннаго вниманія химика заслуживаютъ также и тѣ вещества, которыя большой выплесываетъ непосредственно послѣ отравленія, а также кровавистыя вещества, извергаемыя чрезъ нѣкоторое время рвотой.

§ 553. При изслѣдованіи этихъ массъ, равно какъ содержащаго желудка и кишекъ, на правильный путь прежде всего наводитъ *сильно кислая реакція*. Если ея нѣтъ и другія обстоятельства не указываютъ очевидно на отравленіе кислотами, то нѣтъ уже надобности имѣть въ виду описываемыхъ здѣсь минеральныхъ кислотъ. При изслѣдованіи на эти кислоты болѣею частію достаточно непосредственныхъ испытаній водной вытяжки или прямо отфильтрованной жидкой части объекта, чтобы прійти въ предварительному рѣшенію. Конечно, и здѣсь должно помнитъ, что наше тѣло, въ нормальномъ состояніи, можетъ содержать всѣ три кислоты, но большое количество находимыхъ кислотъ едва ли можетъ оставить сомнѣніе въ томъ, что нормальный предѣлъ перейденъ. Во всякомъ случаѣ для рѣшенія такого вопроса всегда имѣется въ запасѣ количественное опредѣленіе.

§ 554. Если съ самаго начала желаютъ исключить по крайней мѣрѣ болѣшую часть кислотъ, находящихся въ видѣ солей, то измельченныя массы настаиваютъ при температурѣ 50 — 60°Ц. съ прибавленіемъ такого количества абсолютнаго алкоголя, чтобы жидкость имѣла, по крайней мѣрѣ, крѣпость 75% спирта. Чрезъ нѣкоторое время жидкость фильтруютъ, точно нѣйтрализуютъ фильтратъ чистымъ ѣдкимъ кали и выпариваютъ до-суха. Остатокъ можетъ быть испытываемъ на предполагаемую кислоту. Этотъ путь заслуживаетъ употребленія, какъ для открытія сѣрной, азотной и соляной кислотъ, такъ и для кислотъ фосфорной, щавелевой, винно-каменной и лимонной. Только въ отношеніи азотной кислоты не должно забывать, что она и въ довольно разведенномъ состояніи дѣйствуетъ уже на алкоголь окисляющимъ образомъ. Во всякомъ случаѣ извлеченіе не должно длиться слишкомъ долго, и тамъ, гдѣ ожидается азотная кислота, должно производиться при обыкновенной температурѣ.

Руссенъ полагаетъ, что для открытія свободной *сѣрной кислоты* въ содержимомъ желудка и т. д. неумѣстно производить

извлеченіе спиртомъ, такъ какъ при этомъ можетъ произойти эфирно-сѣрная кислота, которая уже не осаждается баритовой солью, и потому часть сѣрной кислоты ускользаетъ отъ наблюденія. Я не могу раздѣлить такого взгляда. Эфирно-сѣрная кислота образуется только тогда, когда *концентрированная* сѣрная кислота приходитъ въ соприкосновеніе съ крѣпкимъ спиртомъ въ необходимой для этого пропорціи. Гдѣ же, при изслѣдованіи содержимаго желудка или рвоты, будетъ находиться концентрированный гидратъ сѣрной кислоты и когда же употребляется для извлеченія такъ мало алкоголя (на 3 чч. кислоты около 2 чч. абсолютнаго алкоголя), чтобы получилось правильное отношеніе, необходимое для образованія эфирно-сѣрной кислоты? Для того, чтобы избѣгнуть предполагаемаго имъ вреднаго условія, Руссенъ изобрѣлъ совершенно новый способъ, по которому онъ предлагаетъ открывать въ объектахъ свободную сѣрную кислоту. Онъ настаиваетъ объектъ съ водой, фильтруетъ и обрабатываетъ вытяжку такимъ количествомъ гидрата хинина, чтобы свободная кислота была вполне насыщена, затѣмъ выпариваетъ жидкость на водяной банѣ до состоянія полужидкаго экстракта. Послѣдній нѣсколько разъ послѣдовательно извлекается абсолютнымъ алкоголемъ, соединенныя вытяжки фильтруются и снова выпариваются, остатокъ отъ выпариванія растворяется въ кипящей водѣ, и изъ этого раствора сѣрная кислота осаждается хлористымъ баріемъ.

И для *азотной кислоты* Руссенъ ¹⁾ предложилъ такой-же способъ. Азотнокислый хининъ узнается потому, что при выпариваніи его раствора до известной степени (какой?), онъ остается въ видѣ маслянистыхъ капель, которыя кристаллизуются подъ водой въ теченіи нѣсколькихъ дней. Изъ раствора соли гидратъ хинина осаждается ѣдкимъ кали, и получается азотнокислое кали. Впрочемъ, при этомъ есть основаніе предполагать, что въ дѣйствительности извлекается только *та* азотная кислота, которая была менѣе связана въ объектѣ. Азотнокислыя соли амміака, извести и магnezія растворяются въ алкогольѣ и даже азотнокислый натръ не вполне нерастворимъ въ немъ.

¹⁾ I. c., стр. 121.

Для того, чтобы узнать, не содержит ли жидкость *свободной соляной кислоты*, Руссенъ ¹⁾ дѣлитъ свой объектъ на двѣ равныя части, нѣйтрализуетъ одну изъ нихъ чистой содой и оставляетъ другую ненасыщенной. Затѣмъ выпариваетъ до-суха каждую порцію отдѣльно и сжигаетъ ихъ. Въ водныхъ вытяжкахъ обонхъ остатковъ отъ прокаливанія, подкисленныхъ азотной кислотой, производится тогда опредѣленіе хлора азотнокислымъ серебромъ. Если порція, насыщенная содой, покажетъ большее количество хлора, то эта разность должна указывать, по Руссену, на присутствіе свободной соляной кислоты. Если, однако, въ изслѣдуемомъ объектѣ содержится хлористый аммоній или вообще соединенія соляной кислоты съ летучими органическими основаніями, то и эти соединенія могутъ дать хлористый натрій и обнаружить въ порціи обработанной соды излишекъ хлора ²⁾.

§ 555. Сѣрная кислота (купоросное масло, *acidum sulfuricum*) доступна публикѣ, преимущественно въ видѣ англійскаго и Нордгаузенскаго купороснаго масла. Въ чистомъ видѣ оба сорта кислоты безцвѣтны, но легко окрашиваются въ бурый цвѣтъ отъ случайно попадающихъ органическихъ веществъ. При обыкновенной температурѣ они представляютъ густыя жидкости, а при температурѣ около 0° затвердѣваютъ въ кристаллическія массы. Нордгаузенское купоросное масло дымится на воздухѣ и выдѣляетъ при нѣс-

¹⁾ I. c., стр. 127.

²⁾ Во французскомъ переводѣ моей книги Риттеръ указываетъ мнѣ, что, при предлагаемомъ мною полученіи спиртной вытяжки, въ растворъ перейдутъ не только свободныя кислоты, но и нѣкоторые соли. Я совершенно согласенъ съ нимъ; замѣчу только, что глава о кислотахъ начинается предположеніемъ, что большая часть солей уже исключена. Далѣе, не должно забывать, что весь способъ изслѣдованія установленъ для того случая, когда уже доказаны признаки отравленія, указывающіе на употребленіе крѣпкихъ кислотъ и когда объекты анализа имѣютъ сильно кислую реакцію. На сколько я убѣжденъ въ томъ, что описанный способъ не вполне удовлетворяетъ требованіямъ, видно уже изъ того, что при каждой изъ трехъ кислотъ (какъ въ первомъ изданіи этой книги, такъ и во французскомъ переводѣ) я совѣтую опредѣлять титрованіемъ количество ненасыщенной кислоты.

Риттеръ совѣтуетъ вмѣсто описаннаго выше способа употреблять способъ, установленный Руссеномъ, при чемъ жидкая часть объекта вмѣстѣ съ промытой водой выпаривается до-суха въ ретортѣ, снабженной пріемникомъ, при 110°. Азотная кислота къ концу опыта должна выдѣлять красныя пары и оставлять желтый остатокъ, въ которомъ она узнается посредствомъ желѣзскаго купороса и сѣрной кислоты. Сѣрная кислота должна давать въ дестиллатѣ сѣрнистую кислоту и оставлять черный остатокъ; соляная кислота открывается въ дестиллатѣ азотнокислымъ серебромъ.

колько возвышенной температурѣ ангидридъ, при чемъ остается чистый гидратъ. Англійская сѣрная кислота, представляющая чистый гидратъ, не имѣетъ запаха и перегоняется при 326°. Уд. в. англійской кислоты=1,8426, но въ продажѣ находится кислота съ нѣсколько меньшимъ удѣльнымъ вѣсомъ; Нортгаузенская кислота имѣетъ болѣе высокій удѣльный вѣсъ, иногда почти 1,9. Сѣрная кислота смѣшивается съ водой и алкоголемъ во всѣхъ пропорціяхъ съ слабымъ развитіемъ тепла. Изъ влажнаго воздуха она притягиваетъ воду. При смѣшиваніи со льдомъ связываетъ много теплоты.

Съ щелочами и амміакомъ сѣрная кислота даетъ нейтральныя и кислыя соли, растворимыя въ водѣ. Съ известью, баритомъ и стронціаномъ получаются преимущественно нейтральныя соли, трудно растворимыя въ водѣ; соли свинца, серебра и ртути также трудно растворимы. Соли окиси ртути легко разлагаются водой въ желтую основную сѣрнокислую соль. О важнѣйшихъ соляхъ сѣрной кислоты было уже говорено. (Содержаніе въ продажной сѣрной кислотѣ мышьяка и свинца).

Съ жидкостью, въ которой предполагается присутствіе сѣрной кислоты, могутъ быть произведены слѣдующія *реакціи распознаванія*, пригодныя и для того случая, когда желаютъ доказать присутствіе растворимой въ водѣ сѣрнокислой соли одного изъ вышеназванныхъ оснований.

1) Хлористый барій и азотнокислый баритъ даютъ въ водныхъ растворахъ кислоты и ея солей осадки, почти нерастворимые въ разведенныхъ кислотахъ, соляной или азотной.

2) Уксуснокислая окись свинца даетъ труднорастворимый въ водѣ осадокъ, растворяющійся въ кипящихъ кислотахъ, соляной и азотной.

3) Сѣрнокислыя соли (для этого можно употребить баритовый осадокъ), смѣшанныя съ небольшимъ количествомъ соды и угля, даютъ, послѣ прокаливанія смѣси безъ доступа воздуха, остатокъ, который, будучи помѣщенъ съ водою на полированную серебрянную монету, даетъ черное пятно. Водная вытяжка этого остатка отъ прокаливанія даетъ отъ прибавленія раствора свинцово-го сахара черпый осадокъ, а отъ раствора нитропруссиднаго натрія окрашивается въ фіолетовосиній цвѣтъ.

§ 556. Было наблюдаемо нѣсколько случаевъ отравленія *индиосѣрной кислотой* ¹⁾. Эта послѣдняя готовится, какъ извѣстно, раствореніемъ индиго въ концентрированной сѣрной кислотѣ. Въ концентрированной формѣ она имѣетъ свойства сѣрной кислоты, но отличается отъ нея синимъ цвѣтомъ и своей

¹⁾ См. Дьяконова въ Med. chem. Unters., тетр. 2, стр. 245.

одноосновностію. Въ тѣлѣ она можетъ быть прослѣжена довольно далеко. Часть ея проходитъ даже, только нѣйтрализуясь, чрезъ кипечный каналъ. Изъ другой части синее индиго возстановляется въ бѣлое индиго и въ такомъ видѣ переходитъ въ мочу. Если удастся получить обратно извлеченіемъ органовъ часть индигосѣрной кислоты или ея соли, то присутствіе ея можетъ быть доказано отношеніемъ къ азотной кислотѣ, которая даетъ желто-красный изатипъ, а также и отношеніемъ къ возстановляющимъ средствамъ (виноградный сахаръ и кали), которыя обезцвѣчиваютъ ее. Если желаютъ доказать присутствіе сѣрной кислоты хлористымъ баріемъ, то прежде всего окисленіемъ должно разрушить синее индиго.

§ 557. Если желаютъ *количественно* опредѣлить содержаніе сѣрной кислоты въ объектѣ, то взвѣшенное количество послѣдняго должно насытить содой съ прибавленіемъ такого количества чистой селитры, какое по предположенію нужно для разрушенія органическихъ веществъ, затѣмъ смѣсь высушиваютъ и высушенную массу сжигаютъ. Остатокъ кипятятъ съ разведенной азотной кислотой и изъ теплаго профильтрованного раствора осаждаютъ сѣрную кислоту азотнокислымъ баритомъ. Сѣрно-кислый баритъ, по прошествіи нѣсколькихъ часовъ, когда жидкость охладится, отфильтровываютъ, промываютъ, затѣмъ высушиваютъ фильтру вмѣстѣ съ осадкомъ, осадокъ снимаютъ, фильтру сжигаютъ, золу примѣшиваютъ къ осадку и, наконецъ, прокаливаютъ, съ прибавленіемъ нѣсколькихъ капель крѣпкой азотной кислоты (уд. в. 1,5); охлажденный остатокъ взвѣшиваютъ. Вѣсъ осадка, умноженный на 0,34307, даетъ количество сѣрной кислоты. Это опредѣленіе даетъ общее количество свободной кислоты, нѣйтрализованной, и той, которая свойственна объекту въ его нормальномъ состояніи. Последнее количество должно быть приблизительно вычислено и вычтено.

§ 558. Если должно быть опредѣлено, сколько *свободной кислоты* находится еще въ такомъ объектѣ, то взвѣшенная часть его вымачивается въ перегнанной водѣ или алкоголѣ, жидкость спустя нѣкоторое время процѣживается и опредѣляется ея кислотность титрованнымъ натроннымъ щелочомъ. Каждый кубическій сантиметръ нормального натроннаго щелока въ томъ видѣ, въ какомъ его обыкновенно запасаютъ въ лабо-

раторіяхъ (съ 40 грм. натроннаго гидрата въ 1000 куб. сант.), соотвѣтствуетъ 0,049 грм. гидрата сѣрной кислоты. Если водная вытяжка прозрачна, то для узнанія конца реакціи можно прилить къ ней лакмусовой настойки и до тѣхъ поръ прибавлять натроннаго щелока, пока появится извѣстный красноватосиній оттѣнокъ. При окрашенныхъ жидкостяхъ наступившее насыщеніе должно опредѣлять помощію лакмусовой бумаги. Во всякомъ случаѣ, впрочемъ, не должно забывать, что получается только сумма всѣхъ свободныхъ кислотъ и что тѣ свободныя кислоты, которыми обладаетъ взятый объектъ въ нормальномъ состояніи, также должны быть приблизительно вычислены.

§ 559. Порція полученнаго сѣрнокислаго барита можетъ быть представлена, какъ *corpus delicti*.

§ 560. Отравленіе азотной кислотой (крѣпкая водка, *acidum nitricum* s. *azoticum*, *spiritus nitri*, *aqua fortis*) большей частію можетъ быть открыто съ большей увѣренностію, чѣмъ отравленіе сѣрной кислотой. Желтое окрашиваніе, сообщаемое азотной кислотой альбуминамъ, столь характеристично, что едва ли можетъ оставить какое-либо сомнѣніе. Окрашиваніе это замѣтно особенно на губахъ и на тѣхъ мѣстахъ лица, на которыя случайно попадаютъ капли кислоты (напримѣръ, при отплевываніи или откашливаніи). На внутреннихъ частяхъ тѣла, пораженныхъ этой кислотой, при вскрытіи иногда также замѣчается окрашиваніе, но уже неясное¹⁾. Азотная кислота обыкновенно находится во многихъ предметахъ, служащихъ объектами судебно-химическихъ изслѣдованій (рвота, содержимое желудка, стѣнки пищеваго, желудка и кишечника, кровь, моча), въ столь незначительномъ количествѣ, что послѣднимъ вполне можно пренебречь.

§ 561. Для дальнѣйшаго доказательства присутствія этой кислоты также употребляютъ водную или спиртную вытяжку изъ объекта, которую сгущаютъ выпариваніемъ съ прибавленіемъ щелочи (§ 554).

§ 562. Концентрированная азотная кислота безцвѣтна, жидка и при -40° кристаллична. Она ѣдко кисла, на воздухъ дымитъ, кипитъ при $+36^{\circ}$, притягиваетъ изъ воздуха влагу и смѣшивается съ водой во всѣхъ пропорціяхъ.

¹⁾ См. *Pharmaceutic Journ. and Trans.*, 1870, декабрь, стр. 456, *Journ. de chim. méd.*, 1868, стр. 127.

Удельный вес $\rho = 1,34$. Официальная кислота и продажная крепкая водка не соответствуют самой крепкой кислоте. Первая имеет уд. в. $\rho = 1,2$, что соответствует 32,5 % чистого гидрата, а вторая имеет уд. в. 1,3.

Большая часть оснований соединяются с азотной кислотой только в нейтральных или основных соли; большинство первых растворимо в воде.

Реакции могут быть произведены прямо с остатком, полученным по § 561 (§ 554).

1) Часть этого остатка растворяется в возможно малом количестве воды и обрабатывается металлической медью и концентрированной чистой серной кислотой (приблизительно в объеме, равном объему водного раствора). Азотная кислота должна обнаружиться по развивающимся, краснющим на воздухе, парам (окись азота—азотноватая кислота).

2) Вторая часть остатка помещается в небольшое количество раствора чистого железного купороса, который затем располагается, не смешиваясь, над концентрированной серной кислотой. На месте соприкосновения обеих жидкостей должно появиться темное бурое окрашивание. Однако, необходимо произвести контрольный опыт с раствором остатка в чистой воде для того, чтобы убедиться, не окрашиваются ли в бурый цвет от серной кислоты только органические вещества, находящиеся в остатке. Впрочем, значительные количества азотной кислоты обнаруживаются и при этом, выделяя красные пары.

3) Третья часть вытяжки обрабатывается чистым гидроксидом натрия в значительном избытке и выпаривается до-суха (для того, чтобы разрушить имеющиеся аммоничные соли и сделать последние действительными вещества, дающими с натром аммиак. Если веществ последнего рода находится много, то остаток должен быть снова смочен, затем снова высушен, и операция эта должна быть повторяема до тех пор, пока не будет заметно развития аммиака). После того остаток снова растворяется в 3—4 частях воды и нагревается с платинированным цинком¹⁾ или, лучше, с порошкообразным алюминием. Азотная кислота при этих условиях должна перейти в аммиак, кото-

¹⁾ Порошкообразный цинк обливается разведенной серной кислотой с прибавлением нескольких капель раствора хлористой платины; после сильного развития газовой жидкости обливается, цинк осторожно промывается перегнанной водой и тотчас-же, во влажном состоянии, помещается в щелочную жидкость.

рый при значительномъ содержаніи узнается уже по своему запаху, по облаку, которое даетъ стеклянная палочка, смоченная концентрированной соляной кислотой, по щелочной реакціи на влажной красной лакмусовой бумагѣ, а въ малѣйшихъ количествахъ опредѣляется гѣматоксилиновой бумагой (см. § 24).

4) Если испытуемая жидкость не слишкомъ окрашена, то порція ея въ 2—5 капель можетъ быть помѣщена въ водный растворъ бруцина (1 : 1000), подѣ которымъ располагаютъ слой концентрированной чистой сѣрной кислоты (см. § 15, 1). Являющееся въ поясъ соприкосновенія красное окрашиваніе указываетъ на азотную кислоту. Если растворъ имѣетъ слишкомъ темный цвѣтъ для этой реакціи и для пробы съ желѣзнымъ купоросомъ, то иногда можно помочь тѣмъ, что жидкость, насыщенную ѣдкимъ кали, выпариваютъ не до-суха, но только до небольшого объема, затѣмъ абсолютнымъ алкоголемъ осаждаютъ селитру и, высушивъ ее, съ нею уже повторяютъ опытъ. Предѣлъ чувствительности находится, по Никольсону, при 0,00001 грм. на литръ жидкости.

5) Подобно бруцину дѣйствуетъ растворъ сѣрновислого анилина (приготовленный изъ 10 капель *продажнаго* анилина и 50 куб. сант. разведенной сѣрной кислоты). На 1 объемъ раствора анилина, въ которомъ растворяютъ часть остатка, употребляютъ 2 объема концентрированной сѣрной кислоты. Хлорноватая кислота дѣйствуетъ подобнымъ-же образомъ (см. § 272).

6) Наконецъ, часть изслѣдуемаго вещества можетъ быть смѣшана съ концентрированной сѣрной кислотой и нагрѣта до кипѣнія съ небольшимъ количествомъ раствора индиго. Индиго должно обезцвѣчиваться ¹⁾).

Всѣ эти реакціи наступаютъ и тогда, если вмѣсто азотной кислоты будетъ находиться *азотистая*. Последняя, однако, окрашиваетъ въ синій цвѣтъ крахмальный клейстеръ съ іодистымъ калиемъ (см. § 15, 1. с.), чего не въ состояніи сдѣлать ни чистая азотная кислота, ни ея соли. Азотистокислыя соли даютъ съ растворимыми серебряными солями азотистокислую окись

¹⁾ Если объектъ, даже послѣ очищенія, слишкомъ теменъ для реакцій, описанныхъ въ пунктахъ 2, 4, 5 и 6, то достаточно реакцій, описанныхъ въ пунктахъ 1 и 3, при которыхъ цвѣтная проба не являюща.

серебра, которая довольно легко растворима въ кипящей водѣ, но при охлажденіи бѣльшею частью выдѣляется въ видѣ бѣлыхъ кристалловъ. Азотнокислая окись серебра, какъ извѣстно, легко растворима и на холоду.

§ 563. Количественное опредѣленіе азотной кислоты можетъ быть произведено на началахъ, изложенныхъ въ § 562, 3. Вещество, освобожденное отъ амміака, лучше всего выпариваніемъ съ избыткомъ ѣдкаго натра, снова растворяютъ въ водѣ и снова сгущаютъ до консистенціи сиропа, послѣ чего въ теченіи нѣкотораго времени оставляютъ стоять на холоду въ закрытомъ сосудѣ съ порошкообразнымъ алюминіемъ, затѣмъ обрабатываютъ спиртомъ, перегоняютъ и собираютъ дестиллятъ въ соляную кислоту. Дестиллятъ выпаривается затѣмъ до-суха на водяной банѣ съ прибавленіемъ хлористой платины и даетъ хлороплатинатъ аммонія, который промывается смѣсью эфира съ алкоголемъ на взвѣшенной фильтрѣ, высушивается при 110° и, наконецъ, взвѣшивается (см. § 24). 100 чч. двойной соли соответствуютъ 28,3 чч. гидрата азотной кислоты.

§ 564. Находящаяся въ объектѣ *свободная азотная кислота* можетъ быть открываема также, какъ и сѣрная кислота. Одинъ куб. сант. предложеннаго выше нормальнаго раствора ѣдкаго натра отвѣчаетъ 0,063 грм. гидрата азотной кислоты.

§ 565. Если изъ водной вытяжки послѣ нѣйтрализаціи съ ѣдкимъ кали и выпариванія удастся посредствомъ абсолютнаго алкоголя выдѣлить селитру, то часть послѣдней можетъ быть представлена, какъ *corpus delicti*.

§ 566. Если должно доказать, что пятно, находящееся на кожѣ, дѣйствительно произошло отъ азотной кислоты, то при этомъ должно руководствоваться слѣдующими фактами. Прежде всего такое пятно не можетъ быть удалено смываніемъ водою, алкоголемъ, эфиромъ или бензиномъ. Точно также при смачиваніи амміакомъ или ѣдкимъ кали оно не исчезаетъ, а дѣлается темнооранжевымъ, но не краснымъ, какъ пятно отъ хризофановой кислоты и т. д. Особенно ясно выступаетъ темнооранжевое окрашиваніе при смачиваніи пятна смѣсью раствора ѣдкаго кали и ціанистаго калия и при высушиваніи смоченнаго мѣста при столь высокой температурѣ, какую оно можетъ переносить. Смѣшеніе возможно съ пикриновой и стирфниновой кислотами,

которые также окрашивают животныя вещества въ ярко-желтый цвѣтъ. Пятна отъ іода темнѣе и обезцвѣчиваются при смазываніи ихъ ѣдкимъ кали.

§ 567. Соляная кислота (хлористоводородная кислота, *acidum hydrochloratum s. muriaticum, spiritus salis* и т. д.) можетъ иногда находиться въ воздухѣ и въ газообразномъ состояніи. Будучи вдыхаема въ значительномъ количествѣ, сильно дѣйствуетъ на слизистыя оболочки дыхательныхъ органовъ. Она отличается бѣлымъ творожистымъ осадкомъ хлористаго серебра, образуемымъ ею съ растворомъ азотнокислаго серебра. Осадокъ этотъ нерастворимъ въ разведенной азотной кислотѣ, но легко растворяется въ ѣдкомъ амміакѣ, въ растворѣ ціанистаго калия, а также и въ растворѣ сѣрноватистокислаго натра. При дѣйствіи свѣта онъ постепенно окрашивается въ синеватый цвѣтъ. Такъ какъ многія органическія вещества также осаждаются азотнокислымъ серебромъ и потому могутъ дать поводъ къ ошибкамъ, то желательно, чтобы соляная кислота была предварительно, по возможности, освобождена отъ этихъ веществъ. Этого можно достигнуть отчасти тѣмъ, что объектъ изслѣдованія перегоняется до-суха, и дестиллятъ (въ которомъ, впрочемъ, еще могутъ находиться препятствующія реакціи, летучія кислоты, напримѣръ, муравейная кислота) испытывается азотнокислымъ серебромъ. Въ этомъ случаѣ можетъ быть отырымаема только свободная кислота. При извлеченіи алкоголемъ часть солей можетъ также переходить въ растворъ. Я совѣтовалъ бы въ томъ случаѣ, когда долженъ быть употребленъ алкоголь, выпаривать вытяжку съ прибавленіемъ чистой селитры и чистаго ѣдкаго кали, слегка прокалить остатокъ и остающуюся массу растворять въ кипящей водѣ съ прибавленіемъ небольшого количества азотной кислоты, послѣ чего уже производится осажденіе азотнокислымъ серебромъ. При этомъ удаляются органическія примѣси. Если соляная кислота должна быть опредѣлена въ водной вытяжкѣ вмѣстѣ съ хлористыми соединениями, то вытяжку эту смѣшиваютъ съ чистымъ углекислымъ натромъ, выпариваютъ съ селитрой, свободной отъ хлора, затѣмъ сжигаютъ, растворяютъ остатокъ въ водѣ, подкисленной азотной кислотой, и изслѣдуютъ этотъ растворъ. Въ виду присутствія хлористыхъ соединений въ обыкновенныхъ объектахъ изслѣдованія для полученія вѣрныхъ

результатовъ должно количественно опредѣлять хлористое серебро. Только въ томъ случаѣ, когда объектъ (желудокъ, его содержимое, рвота, моча) содержать относительно гораздо болѣе хлора, чѣмъ въ нормальномъ состояніи, и когда въ тоже время имѣются остальные патологическія измѣненія, можно съ нѣкоторой увѣренностью считать доказаннымъ отравленіе соляной кислотой (см. § 31).

Въ воздухѣ соляную кислоту можно узнать по ея характеристическому запаху, по кислой реакціи на влажную лакмусовую бумагу, по облаку, производимому стеклянной палочкой, смоченной въ амміакѣ, и по творожистому налету, получающему на стеклянной палочкѣ, смоченной растворомъ азотно-кислаго серебра. Если такой воздухъ пропускать чрезъ растворъ азотно-кислаго серебра, то и здѣсь появляется творожистый осадокъ хлористаго серебра.

§ 568. Соляная кислота и ея соли даютъ бѣлые осадки также и въ растворахъ азотнокислой закиси ртути и въ неслишкомъ разведенныхъ растворахъ уксуснокислой окиси свинца. Изъ этихъ осадковъ свинцовый кристаллическъ и растворимъ въ кипящей соляной кислотѣ, оба же другіе нерастворимы въ амміакѣ.

Если какое-либо сухое хлористое соединеніе хорошо смѣшать съ кислымъ хромовкислымъ кали и затѣмъ подвергнуть перегонкѣ съ сѣрной кислотой, то выдѣляются желтобуро-красные пары, растворимые въ водѣ и дающіе съ амміакомъ желтый растворъ, въ которомъ можетъ быть открыта хромовая кислота.

Хлористый водородъ обыкновенно представляется безцвѣтнымъ сильно кислымъ газомъ, удѣльнаго вѣса 1,2596. При 0° и 26,2 атмосферахъ давленія онъ становится жидкимъ. Вода растворяетъ его легко (при 0° около 500 объемовъ), равно какъ и алкоголь. Растворъ въ алкоголь постепенно превращается въ хлористый этиль. Водные растворы, обыкновенно называемые «соляной кислотой», безцвѣтны (продажная соляная кислота окрашена въ желтоватый цвѣтъ полугорехлористымъ желѣзомъ). Болѣе концентрированные растворы выдѣляютъ при стояніи на воздухѣ бѣлое облако. Официальная соляная кислота, которая, впрочемъ, не соответствуетъ насыщенному раствору, имѣетъ удѣльный вѣсъ, равный 1,12, и содержитъ 24,3 % безводнаго хлористаго водорода. Продажная кислота содержитъ до 34 % (уд. в. 1,15—1,17); съ большей частью оснований соляная кислота даетъ хлористыя соединенія, которыя почти всѣ легко растворимы въ водѣ (за исключеніемъ уже упомянутыхъ солей: кадомели и соединеній со свинцомъ и серебромъ). (Содержаніе мышьяка въ продажной соляной кислотѣ!)

§ 569. *Количественное определение* соляной кислоты происходит такъ, что серебряный осадокъ, полученный изъ известнаго количества объекта (предварительно сожженного), собирается на взвѣшенной фильтрѣ, промывается, высушивается при 120° и взвѣшивается. 100 чч. его отвѣчаютъ 25,44 чч. соляной кислоты или эквивалентному количеству хлора.

§ 570. Для открытія *свободной* кислоты приложимъ тотъ-же способъ, какъ и для сѣрной кислоты. Одинъ кубическій сантиметръ нормальнаго натроннаго раствора отвѣчаетъ 0,0365 грм. соляной кислоты.

Фосфорная кислота.

§ 571. Относительно концентрированной *фосфорной кислоты* вообще можетъ имѣть значеніе нѣкоторая часть изъ сказаннаго о сѣрной кислотѣ. Она дѣйствуетъ почти столь же сильно разрушающимъ образомъ на слизистыя оболочки и также, какъ сѣрная кислота, очень быстро всасывается и затѣмъ снова выдѣляется мочою въ соединеніи съ основаніями. При этомъ должно, однако, имѣть въ виду, что въ разведенномъ состояніи она безвредна ¹⁾ и что она представляетъ существенную составную часть животнаго и растительнаго организмовъ, въ которыхъ едва ли найдется какая-либо часть, не содержащая этой кислоты. Поэтому, хотя и возможно съ нѣкоторой увѣренностью догадаться присутствіе фосфорной кислоты тамъ, гдѣ осталась часть массы, послужившей для отравленія, или гдѣ часть яда была удалена выплевываніемъ или рвотой, но едва ли возможно прійти къ желаемой цѣли въ томъ случаѣ, когда не имѣется только-что названныхъ объектовъ. Даже въ мочѣ содержаніе фосфорной кислоты должно быть уже слишкомъ велико для того, чтобы съ увѣренностію сказать, что оно зависитъ отъ отравленія.

§ 572. *Открытіе фосфорной кислоты* также можетъ быть произведено только тогда, когда объектъ имѣетъ сильно кислую реакцію. Свободная кислота можетъ быть извлечена изъ объекта настаиваніемъ съ водою или, еще лучше, съ алкоголемъ. Объ

¹⁾ См. Гюнефельда въ Horn's Arch. f. med. Erf., 1830, стр. 861. — Вейгеля въ Caspar's Wochenschr., 1844, стр. 433. — Вёлера и Фреерикса въ Annal. d. Chem. u. Ph., т. 43, стр. 347. — Шухарота въ Zeitschr. f. rat. Med., т. 7, стр. 235, и Персона въ Annal. d'Hygiène, 1859, II sér., т. 12, стр. 374.

опредѣленіи всего количества свободной и связанной фосфорной кислоты, особенно при одновременномъ присутствіи желѣза (и глинозѣма), необходимыя указанія сообщены уже при желѣзѣ (§§ 483 и 487) и алюминіѣ (§§ 504 и 509). Предварительно должно разрушить органическія вещества сжиганіемъ объекта, одного или съ прибавленіемъ селитры, затѣмъ кипяченіемъ остатка съ разведенной соляной кислотой должно извлечь изъ него фосфорнокислыя соли. Такъ какъ въ большинствѣ случаевъ желѣзо (и глинозѣмъ) находится въ незначительномъ количествѣ, то изъ полученной вытяжки, послѣ прибавленія къ ней винно-каменной кислоты, напатыремъ, сѣрнокислой магнезіей и амміакомъ можно тотчасъ-же осадить фосфорную кислоту въ видѣ *фосфорнокислой амміако-магнезіи*. Если этотъ осадокъ долженъ служить для *количественнаго опредѣленія*, то онъ долженъ быть промытъ амміачной водой (1 ч. официального амміака на 3 ч. перегнанной воды), затѣмъ высушенъ, прокаленъ и взвѣшенъ. 100 чч. остающейся послѣ прокаливанія фосфорнокислой магнезіи соответствуютъ 63,96 чч. фосфорной кислоты. (Промывная вода можетъ быть затѣмъ измѣрена и на каждые 54 куб. сант. ея должно быть прибавлено 0,001 грм. пирофосфорнокислой магнезіи). Впрочемъ, какъ уже замѣчено выше, мышьяковая кислота съ магнезіальной смѣсью даетъ такой-же осадокъ, какъ и фосфорная кислота (§ 361).

§ 573. Осадокъ фосфорнокислой амміако-магнезіи, если онъ выдѣленъ не изъ слишкомъ концентрированнаго раствора, долженъ сдѣлаться чрезъ нѣсколько часовъ зернисто-кристаллическимъ. Онъ долженъ быть снова растворенъ въ разведенной соляной или азотной кислотахъ. Такой (разведенный) растворъ долженъ:

1) Съ молибденовокислымъ амміакомъ послѣ нѣкотораго нагреванія до 40° давать желтый осадокъ молибдено-фосфорнокислаго амміака, который легко растворимъ въ избыткѣ амміака, но имѣетъ значеніе только тамъ, гдѣ мы совершенно убѣждены въ отсутствіи кремневой и мышьяковой кислотъ.

2) Тотъ-же растворъ въ соляной или азотной кислотѣ, обработанный такимъ количествомъ уксуснокислаго натра, чтобы вся соляная или азотная кислота была связана съ натромъ, а затѣмъ уксуснокислой окисью урана и довольно концентрирован-

нымъ растворомъ уксуснокислаго натра и, наконецъ, нагрѣтый нѣкоторое время на водяной банѣ, долженъ давать желтый осадокъ фосфорнокислой окиси урана.

3) Съ небольшимъ количествомъ полуторохлористаго желѣза (такъ, чтобы было достаточное количество для образованія фосфорнокислой окиси желѣза) не должно происходить на холоду въ уксуснокисломъ растворѣ никакого осадка, при кипяченіи же долженъ выдѣлиться бѣлый или желтоватый (но не бурый) осадокъ.

4) Наконецъ, въ азотнокисломъ растворѣ, обработанномъ азотнокислой окисью серебра, только тогда долженъ появляться желтый осадокъ, когда жидкость точно нѣйтрализована амміакомъ. Осадокъ этотъ легко растворимъ, какъ въ избыткѣ амміака, такъ и въ разведенной азотной кислотѣ.

Ангидридъ фосфорной кислоты представляетъ бѣлопостоянную, снѣгообразную, легко растворимую въ водѣ, гигроскопичную массу, которая съ водою тотчасъ-же переходитъ въ состояніе гидрата, который уже нагрѣваніемъ не можетъ быть снова обращенъ въ ангидридъ. Гидратъ обыкновенной фосфорной кислоты обладаетъ консистенціей густоватаго сиропа, смѣшивается съ водою и спиртомъ во всѣхъ пропорціяхъ, и растворы его имѣютъ сильно кислую реакцію. Болѣе сильнымъ выпариваніемъ водныхъ растворовъ получаютъ такъ называемую *acidum phosphoricum glaciale*—стекловидную массу, представляющую смѣсь гидро- и метафосфорной кислотъ (въ измѣняемыхъ отношеніяхъ).

574. *О другихъ видоизмѣненіяхъ* фосфорной кислоты (пирофосфорная и метафосфорная кислоты) мы не считаемъ нужнымъ входить въ дальѣйшія подробности, такъ какъ при продолжительномъ настаиваніи съ водными жидкостями обѣ онѣ превращаются въ обыкновенную фосфорную кислоту. Относительно метафосфорной кислоты я замѣчу только, что она отличается отъ двухъ другихъ видоизмѣненій по своему дѣйствію на альбумины, которые она свертываетъ, и что, дѣйствительно попадая въ кишечный каналъ, она, вѣроятно, оказываетъ болѣе энергичное ядовитое дѣйствіе, чѣмъ другія видоизмѣненія.

Уксусная кислота.

§ 575. *Уксусная кислота* (*acidum aceticum, acetum glaciale* etc.) легко узнается по характеристическому запаху, которымъ она обладаетъ въ свободномъ состояніи.

Въ животномъ тѣлѣ уксусная кислота довольно быстро разлагается и не переходитъ въ мочу. Напротивъ, въ самомъ организмѣ она можетъ по временамъ появляться, какъ продуктъ раз-

ложения. Эти обстоятельства сильно затрудняют химическое открытие уксусной кислоты; в патологических же изменениях, производимых ею, известно очень мало характеристических особенностей (впрочем, при употреблении очень концентрированной кислоты заслуживает внимания студенистое размягчение стенок желудка и пищевода); и потому в настоящее время тогда только можно с уверенностью сказать об ее присутствии, когда она может быть открыта в большом количестве и в довольно концентрированном состоянии в массах, извергаемых отплевыванием и т. д., или в остатках принятой пищи и проч.

§ 576. Посредством перегонки она легко может быть выделена из таких объектов, в которых находится в свободном состоянии (§ 31). Если перегонка производится с прибавлением небольшого количества серной или фосфорной кислоты, то может быть выделена и кислота, нейтрализованная уже основаниями. Исследование на уксусную кислоту может быть соединено с исследованием на алкоголь, эфир, нитробензин и т. д.

Если желают избежать перегонки, то следует предпринять извлечение алкоголем. Впрочем, можно сначала настаиванием с алкоголем извлечь свободную уксусную кислоту вместе с некоторыми растворимыми в алкоголь солями ее (калийная соль и т. д.), нейтрализовать остаток и затем выпаренную алкогольную вытяжку подвергнуть перегонке с фосфорною кислотой. Тогда получится кислота в более чистом виде.

§ 577. Самая крепкая уксусная кислота (acid. aceti. glac.) при обыкновенной температуре бесцветна, жидка и затвердевает между 0° и $+4^{\circ}$ в кристаллическую массу, которая плавится только при $+17^{\circ}$. Она кипит при 120° и имеет уд. в 1,0531 (при 17°). С водой и алкоголем смешивается во всех пропорциях. При разведении водою удельный вес ее возрастает до 1,0728 (80% гидрат) и постепенно снова падает от дальнейшего прибавления воды. Уксусная кислота имеет известные характеристические запах и вкус; растворы ее имеют кислую реакцию. Соли уксусной кислоты большей частью растворимы в воде; калийная соль растворима также легко в алкоголь. Известковая, баритовая и свинцовая соли, будучи перегоняемы в сухом виде, дают ацетон.

Реакции:

1) Если часть дистиллята, полученного по § 576, обработать небольшим количеством полуторохлористого железа, то в

жидкости должно появиться кровавокрасное окрашивание, которое от прибавления нѣсколькихъ капель ѣдкаго амміака (не болѣе, чѣмъ сколько нужно для насыщенія хлора полуторохлористаго желѣза, но чтобы въ жидкости оставалась свободная уксусная кислота) становится болѣе яркимъ. При кипяченіи этой жидкости, въ которой имѣется только свободная уксусная кислота, но не содержится болѣе никакой свободной минеральной кислоты, выделяется краснобурый осадокъ водной окиси желѣза. Если холодный краснобурый растворъ уксуснокислой окиси желѣза обработать азотной кислотой, то онъ становится свѣтло-желтымъ.

2) Часть дестиллята можетъ быть точно насыщена ѣдкимъ натромъ и потомъ высушена. Происшедшій такимъ образомъ уксуснокислый натръ при нагреваніи въ сухомъ видѣ съ мышьяковистой кислотой долженъ давать запахъ какадила.

3) Другая часть уксуснокислаго натра, будучи нагрѣта съ небольшимъ количествомъ алкоголя и сѣрной кислоты, обнаруживаетъ характеристическій запахъ уксуснаго ээира.

4) Дестиллятъ, содержащій уксусную кислоту, не долженъ давать съ азотнокислымъ серебромъ никакого осадка или только въ очень концентрированномъ растворѣ можетъ выдѣлить перламутровоблестящіе кристаллы. При нагреваніи съ тѣмъ-же реактивомъ не должно происходить возстановленія серебра (отличіе отъ муравьиной кислоты).

5) Концентрированный растворъ азотнокислой закиси ртути долженъ давать слюдообразный кристаллическій осадокъ, который при нагреваніи становится сѣрымъ отъ выделяющейся ртути.

§ 578. Находящаяся въ дестиллятѣ или извлеченная алкоголемъ *свободная* уксусная кислота можетъ быть опредѣлена титрованіемъ натроннымъ щелокомъ. Каждый кубическій сантиметръ нормальнаго натроннаго раствора (§ 558) соответствуетъ 0,06 грм. гидрата уксусной кислоты.

Винокаменная и лимонная кислоты.

§ 579. *Винокаменная кислота* (винная кислота, *acidum tartaricum*, *sal essentielle tartari*) также болѣею частию разлагается въ организмѣ; только очень незначительныя количества ея снова находятся въ мочѣ въ видѣ винокамменнокислой соли.

Точно также, какъ сказано выше, она только въ очень большихъ приѣмахъ можетъ имѣть смертельное дѣйствіе; тоже самое, только въ еще бѣльшей степени можетъ быть сказано объ ея кислыхъ соляхъ, въ особенности о *кисломъ виннокаменнокисломъ кали* (*tartarus depuratus, cremor tartari*). Въ объектѣ должно быть доказано присутствіе очень большихъ количествъ кислоты или ея солей, прежде чѣмъ можно вывести заключеніе о происшедшемъ отравленіи. Небольшія количества этой кислоты и ея солей, встрѣчающіяся въ большинствѣ растительныхъ соковъ, почти ежедневно попадаютъ въ наше тѣло.

Относительно надежды на открытіе химическимъ путемъ къ этой кислотѣ также примѣнимо все сказанное объ искусной кислотѣ; она также должна быть отыскиваема въ томъ только случаѣ, когда существуютъ уже другіе признаки потребленія большихъ ея количествъ.

§ 580. *Отдѣленіе* виннокаменной кислоты затрудняется тѣмъ обстоятельствомъ, что она принадлежитъ къ такъ называемымъ нелетучимъ кислотамъ. Для открытія ея объектъ долженъ быть почти высушенъ и затѣмъ прокипяченъ съ вѣвникимъ спиртомъ (90% по Тр.). Спиртная вытяжка стущается выпариваніемъ до $\frac{1}{6}$ объема, остатокъ раздѣляется на двѣ части, одна часть точно нѣйтрализуется углекислымъ кали, затѣмъ обѣ части снова смѣшиваются и жидкость, послѣ новой обработки небольшимъ количествомъ абсолютнаго алкоголя, ставится на нѣсколько часовъ въ холодномъ мѣстѣ. Кислая калийная соль виннокаменной кислоты должна по истеченіи этого времени, такъ какъ она очень трудно растворима въ спиртныхъ жидкостяхъ, выдѣлиться въ видѣ кристаллическаго осадка. Последний собирается на фильтрѣ и промывается спиртомъ (около 60%).

§ 581. Часть осадка можетъ быть сохранена, какъ *corpus delicti*, а другая можетъ служить для слѣдующихъ *реакцій распознаванія*.

1) Часть кислой калийной соли при нагрѣваніи даетъ запахъ жженого сахара (карамель). Она даетъ остатокъ углекислаго кали.

2) Другая часть, превращенная нѣйтрализацией углекислымъ кали (должно избѣгать избытка) въ легкорастворимую нѣйтральную калийную соль, должна давать бѣлые осадки уже на холоду

въ известковой водѣ, а также и въ растворахъ хлористаго кальція, хлористаго барія и уксуснокислой окиси свинца. *Осадокъ въ известковой водѣ растворимъ въ растворѣ нашатыря*, равно какъ въ уксусной кислотѣ и разведенныхъ щелочахъ. Растворъ гипса даетъ постепенное осажденіе въ растворахъ нейтральной виннокаменной соли.

3) Растворъ нейтральной калийной соли, приготовленный, какъ сказано въ пунктѣ 2-мъ, не даетъ мути отъ прибавленія алкоголя. Если же прибавить уксусной кислоты, то вскорѣ образуется кристаллическій осадокъ кислой виннокаменной соли.

4) Кислое хромовое кали уже на холоду постепенно восстанавливается виннокаменной кислотой въ зеленую соль окиси хрома. Азотнокислое серебро даетъ бѣлый, при кипяченіи чернѣющій осадокъ. Хлористое золото въ теплотѣ восстанавливается.

Если желаютъ получить часть виннокаменной кислоты въ чистомъ видѣ, то разлагаютъ известковую соль разведенной сѣрной кислотой (1 : 4 воды), причемъ, однако, должно избѣгать избытка сѣрной кислоты. Прибавляютъ алкоголя, отфильтровываютъ образовавшійся гипсъ и выпариваютъ до-суха фильтратъ (см. также § 586).

Виннокаменная кислота кристаллизуется въ безцветныхъ ромбическихъ кристаллахъ, содержащихъ кристаллизационной воды. Она легко растворима въ водѣ (въ $\frac{1}{2}$ въсовой части холодной воды и еще легче въ кипящей). Водный растворъ ея имѣетъ кислый вкусъ и сильно кислую реакцію. Въ алкоголь она также растворима, въ эфирѣ растворяется очень трудно. О томъ, что она можетъ быть извлекаема амилевымъ алкоголемъ изъ кислаго, а не изъ щелочнаго воднаго раствора, было упомянуто уже при алкалоидахъ (§ 138). При 170—180° она плавится, отдаетъ воду, которую, однако, затѣмъ снова воспринимаетъ, и превращается въ метавиннокаменную кислоту. При болѣе сильномъ нагреваніи она даетъ нѣсколько другихъ кислотъ, а также и такъ называемый нерастворимый ангидридъ виннокаменной кислоты.

Съ болѣею частью оснований виннокаменная кислота даетъ нейтральныя и кислыя соли. Болѣе важна кислая калийная соль по причинѣ трудной ея растворимости.

§ 582. Вышеописанный отдѣлительный способъ пригоденъ только для открытія свободной кислоты. При отравленіяхъ *виннымъ камнемъ* можно бы попытаться отдѣлить часть соли отмучиваніемъ; если же желаютъ вполне извлечь ее изъ объекта, то лучше всего употреблять для этого воду съ прибавленіемъ щелочи, и изъ нѣсколько сгущенной вытяжки нейтральной виннокаменно-

кислой соли снова осадить уксусной кислотой кислую калийную соль.

Кислая калийная соль кристаллизуется въ безцвѣтныхъ твердыхъ 2 и 2-членныхъ кристаллахъ. Она растворима въ 240 чч. холодной и 15 чч. кипящей воды.

Нѣйтральная калийная соль (kali tartaricum, tartarus tartarizatus) получается въ безцвѣтныхъ кристаллическихъ призмахъ, которыя нѣсколько гигроскопичны и растворимы въ равномъ вѣсовомъ количествѣ холодной воды. Растворъ ея имѣетъ слабый соленый вкусъ и нѣйтральную реакцію. При прокалываніи она также, какъ и предыдущая соль, оставляетъ углекислосое кали.

Виннокаменнокислосое натръ-кали (сегнетова соль, tartarus natronatus, natro-kali tartaricum) кристаллизуется въ большихъ, безцвѣтныхъ, ромбическихъ кристаллахъ съ 4 атомами кристаллизационной воды, вывѣтривающихся только при высокой температурѣ, при 38° плавящихся въ кристаллизационной водѣ. При прокалываніи соль эта оставляетъ смѣсь углекислаго натра и углекислаго кали. Она растворима въ 2 чч. холодной и въ $\frac{1}{2}$ части теплой воды. Растворъ имѣетъ соленый вкусъ и нѣйтральную реакцію.

Винный камень съ бурою (tartarus boraxatus, kali tartaricum boraxatum, cremor tartari solubilis) безцвѣтенъ, аморфенъ, гигроскопиченъ (исключая французскаго препарата), въ водѣ легко растворимъ, въ спиртѣ только отчасти. Водный растворъ имѣетъ кисловатый вкусъ и окрашиваетъ синій лакмусъ. Растворъ этотъ, подкисленный уксусной кислотой и обработанный фтористымъ калиемъ, даетъ осадокъ обыкновеннаго виннаго камня, тогда какъ въ растворѣ получается борнофтористый калий.

Виннокаменнокислосое амміакъ-кали (tartarus ammoniacatus) легко растворимо, при нагреваніи легко разлагается, при темъ амміакъ улетучивается, и мало по малу остается только кислая калийная соль.

О нѣкоторыхъ другихъ соляхъ виннокаменной кислоты было говорено уже выше.

Виноградная кислота также находится въ нѣкоторыхъ кислыхъ растительныхъ сокахъ, сходна по большинству реакцій съ виннокаменной кислотой, но осадокъ, производимый ею въ известковой водѣ, нерастворимъ въ растворѣ панагэрия.

§ 583. *Лимонная кислота* (acidum citricum) послѣ внутренняго употребленія не была еще находима въ мочѣ; въ остальномъ къ ней приложимо все сказанное о виннокаменной кислотѣ. Она также находится во многихъ кислыхъ растительныхъ сокахъ.

§ 584. Лимонная кислота также принадлежитъ къ такъ называемымъ нелетучимъ органическимъ кислотамъ. *Отдѣленіе* ея также можетъ быть производимо посредствомъ извлеченія спиртомъ, но дальнѣйшее очищеніе не можетъ быть достигнуто помощію калийной соли. Для производства реакцій, если только дѣйствительно имѣемъ дѣло съ оравленіемъ этой кислотой (для чего она должна быть употребляема въ большихъ приѣмахъ),

достаточно выпарить спиртную вытяжку до-суха и изъ остатка извлечь лимонную кислоту водою.

§ 585. Лимонная кислота кристаллизуется въ безцвѣтныхъ прямыхъ ромбическихъ призмахъ, въ которыхъ, вѣроятно, содержится только вода, остающаяся въ трещинахъ. Она растворяется въ равной вѣсовой части холодной воды и въ $\frac{1}{2}$ вѣсовой части теплой воды. Въ алкогольъ она трудно растворима, въ эфиръ легко растворяется, отношеніе ея къ амиловому алкоголю одинаково съ отношеніемъ виннокаменной кислоты. Водный растворъ имѣетъ кислый вкусъ и сильно кислую реакцію. Она плавится уже при температурѣ ниже 100° ; при 175° переходитъ въ аконитовую кислоту, а эта послѣдняя при болѣе высокой температурѣ переходитъ въ цитраконовую и итаконовую кислоты.

Важнѣйшія изъ солей лимонной кислоты уже названы.

Реакціи:

1) Часть профильтрованной водной вытяжки (§ 584), обработанная такимъ количествомъ известковой воды, чтобы наступила щелочная реакція, *на холоду* не должна давать осадка, но при кипяченіи жидкости долженъ происходить бѣлый осадокъ. Послѣдній растворимъ въ разведенномъ калийномъ щелокѣ и въ растворѣ хлористой жѣди.

2) Хлористый кальцій даетъ осадки только въ очень концентрированныхъ растворахъ (предварительно нѣйтрализованныхъ, но не пересыщенныхъ какимъ-либо основаніемъ). Осадки эти растворимы въ калийномъ щелокѣ.

3) Другая часть осаждается въ видѣ бѣлаго осадка изъ умѣренпо концентрированного раствора уксуснокислой окисью свинца. Азотнокислое серебро производитъ осадокъ, растворимый въ кипящей водѣ.

4) Сѣрниокислое кали не производитъ осадка, какъ это бываетъ въ растворахъ свободной виннокаменной кислоты.

§ 586. Для того, чтобы получить *свободную* лимонную кислоту, которую можно представить, какъ *corpus delicti*, осаждаютъ первую вытяжку продолжительнымъ кипяченіемъ съ углекислой известью, отфильтровываютъ лимоннокислую известь изъ теплой жидкости, разлагаютъ эту соль сѣрной кислотой и въ остальномъ поступаютъ также, какъ и при виннокаменной кислотѣ; или же осаждаютъ жидкость уксуснокислой окисью свинца, взвѣшиваютъ

достаточно промытый и влажный еще осадокъ въ водѣ, пропускаютъ сѣроводородъ до тѣхъ поръ, пока весь свинецъ обратится въ сѣрнистый свинецъ, отфильтровываютъ послѣдній и выпариваютъ фильтратъ. (Такимъ-же образомъ можетъ быть изолирована и виннокаменная кислота).

Щавелевая кислота.

§ 587. Отравленія этой кислотой встрѣчаются чаще, чѣмъ отравленія только-что описанными органическими кислотами. Ядовитое дѣйствіе свойственно не только самой кислотѣ, но и ея солямъ. Какъ на соединеніе щавелевой кислоты (*acidum oxalicum*, кисличная кислота), которое по своему техническому примѣненію можетъ дать поводъ къ отравленіямъ, здѣсь должно указать на кислую (и болѣе, чѣмъ кислую) *калійную соль* (*kali bioxalicum* или *tetraoxalicum*; обѣ употребляются также подъ именемъ щавелевой или кисличной соли, *sal acetoselle*). (Синія чернила изъ берлинской лазури и щавелевой кислоты; содержаніе щавелевой кислоты въ такъ называемыхъ ализариновыхъ чернилахъ). Отравленія самой щавелевой кислотой были также наблюдаемы на людяхъ, особенно потому, что кислота эта по своему виду часто смѣшивается съ горькой солью и употребляется вмѣсто нея, какъ лѣкарство.

§ 588. *Переходъ въ кровь*, какъ самой кислоты, такъ и растворимыхъ солей ея, происходитъ очень быстро. Дольшее выдѣленіе щавелевой кислоты съ мочей доказано ¹⁾. Смерть происходитъ отъ паралича сердца ²⁾. При употребленіи самой кислоты часто присоединяется еще *gastro-enteritis*, рѣдко достигающая, впрочемъ, значительной степени, такъ какъ смерть происходитъ быстро. Впрочемъ, щавелевая кислота есть такое вещество, которое можетъ образоваться и въ животномъ тѣлѣ (щавелевокислая

¹⁾ См. *Бухгейма*, Ueber den Uebergang einiger org. Säuren in den Harn, Arch. f. phys. Heilk., 1857, стр. 127.

²⁾ Онсумъ желаетъ объяснить дѣйствіе щавелевой кислоты образованіемъ въ крови нерастворимой щавелевокислой извести и закупоркой тончайшихъ легочныхъ капилляровъ (*Virchow's Archiv*, т. 28, стр. 233); поэтому противорѣчатъ изслѣдованію *Цюна* (*Archiv. f. Anat. u. Phys.*, 1866, стр. 196). Обѣ отравленія человека см. *N. Repert. f. Pharm.*, т. 17, стр. 380. — Если Тардѣ и Руссенъ утверждаютъ, что отравленіе кислымъ щавелевокислымъ кали примаыается къ отравленію калиемъ, то такое мнѣніе остается на ихъ ответственности.

известъ въ мочѣ, камни, имѣющіе видъ тутовой ягоды) и которос мы принимаемъ вмѣстѣ съ пищей (щавель и т. д.).

§ 589. Для *открытія* щавелевой кислоты также извлекаютъ часть объекта (остатки пищи, рвота, содержимое желудка, моча, кровь и богатые ею органы), высушеннаго на водяной банѣ ¹⁾, кипящимъ алкоголемъ, къ которому прибавляютъ немного соляной кислоты. Извлеченіе можетъ быть повторяемо еще одинъ или два раза съ новыми порціями алкоголя. (Нерастворимый остатокъ кипятится затѣмъ съ водою для полученія могущаго находится кислаго щавелевокислаго кали, нерастворимаго въ алкоголь). Профильтрованные алкогольныя вытяжки выпариваются до-суха перегонкой на водяной банѣ и сухой остатокъ растворяется въ водѣ. И здѣсь Руссецъ предписываетъ обработку хищникомъ (§ 554), а затѣмъ разложеніе известковой солью. Изъ щавелевокислой извести онъ освобождаетъ кислоту посредствомъ сѣрной кислоты.

§ 590. Профильтрованный водный растворъ служить для слѣдующихъ *реакцій*:

1) Будучи точно нейтрализованъ амміакомъ, онъ даетъ отъ прибавленія хлористаго кальція бѣлый, порошкообразный, *нерастворимый въ уксусной кислотѣ*, но растворимый въ соляной, осадокъ, который снова осаждается изъ солянокислаго раствора амміакомъ. Этотъ осадокъ, будучи отфильтрованъ и слегка прокаленъ безъ доступа воздуха, долженъ, не чернѣя, превратиться въ углекислую известъ. Известковая вода (отличіе отъ лимонной кислоты) и гипсовая вода (отличіе отъ виннокаменной кислоты) даютъ осадки отъ свободной щавелевой кислоты. Эти осадки также, какъ и осадокъ отъ хлористаго кальція, нерастворимы въ хлористомъ аммоніѣ.

2) Азотнокислая окись серебра даетъ бѣлый осадокъ, легко растворимый въ азотной кислотѣ. Последний при нагреваніи въ жидкости не бурлитъ и не чернѣетъ, но даетъ взрывъ при нагреваніи въ сухомъ видѣ.

3) Изъ раствора хлористаго золота щавелевая кислота при кипяченіи выдѣляетъ металлическое золото въ видѣ желтовато-красныхъ блѣстокъ.

¹⁾ Можно производить изслѣдованіе надъ остаткомъ отъ перегонки, служившимъ для испытанія на алкоголь, эфирныя масла и т. д.

4) Растворъ марганцовокислаго кали въ присутствіи небольшого количества чистой разведенной сѣрной кислоты обезцвѣчивается кипяченіемъ съ щавелевой кислотой.

5) Въ растворѣ нейтральной или основной уксуснокислой окиси свинца щавелевая кислота производитъ бѣлые осадки свинцовой соли. Эти осадки могутъ служить для полученія щавелевой кислоты въ чистомъ видѣ. Хорошо промывъ, ихъ взвѣшиваютъ въ водѣ и насыщаютъ жидкость сѣроводородомъ. Послѣ нѣкотораго стоянія въ закрытомъ сосудѣ, образовавшійся сѣрнистый свинецъ отфильтровывается, а водный растворъ щавелевой кислоты выпаривается на водяной банѣ. Приготовленная такимъ образомъ щавелевая кислота должна оставаться въ видѣ безцвѣтной или слегка окрашенной кристаллической массы (моноклиноэдрической системы), растворимой въ водѣ и алкогольѣ и сильно окрашивающей въ растворахъ синій лакмусъ. Если высушенные на воздухѣ кристаллы нагревать, то они отчасти распадаются на углекислоту, окись углерода и воду, а отчасти улетучиваются, не разлагаясь. При нагреваніи съ концентрированной сѣрной кислотой они вполне разлагаются на выше названные продукты разпаденія. Щавелевая кислота можетъ быть извлекаема изъ ея (кислыхъ) водныхъ растворовъ взбалтываніемъ съ эфиромъ и амилowymъ алкогольемъ.

§ 591. Какъ *corpus delicti*, при отравленіи щавелевой кислотой представляется часть известкового осадка или, если удастся очищеніе самой кислоты, то часть послѣдней.

§ 592. Для количественнаго опредѣленія щавелевой кислоты щавелевокислую известь, полученную вышеописаннымъ способомъ изъ взвѣшеннаго количества объекта, отфильтровываютъ, высушиваютъ и послѣ сжиганія фильтры *осторожно* прокалываютъ вмѣстѣ съ золой фильтры. Изъ полученнаго количества углекислой извести вычисляютъ количество щавелевой кислоты. 100 чч. извести соотвѣтствуютъ 90 чч. безводнаго гидрата щавелевой кислоты или 126 чч. кристаллической щавелевой кислоты. Такъ какъ при нѣсколько болѣе сильномъ накаливаніи легко можетъ улетучиться часть углекислоты, то лучше всего послѣ сильного прокалыванія помощію мѣха взвѣсить ѣдкую известь. 100 чч. послѣдней соотвѣтствуютъ 160,7 чч. гидрата щавелевой кислоты или 225 чч. кристаллизованной кислоты.

Меконовая кислота.

§ 593. О дѣйстви меконовой кислоты не собрано еще никакихъ наблюдений; отравлений меконовой кислотой не было наблюдаемо. Къ помѣщенію ся здѣсь насъ побуждаетъ нахождение этой кислоты въ опиѣ и то обстоятельство, что тамъ, гдѣ доказано присутствіе алкалоидовъ опиѣ, одновременное нахождение меконовой кислоты позволяетъ съ нѣкоторой вѣроятностію заключить объ отравленіи опиѣмъ или однимъ изъ его фармацевтическихъ препаратовъ (*extractum, acetum, tinctura opii* и т. д.).

§ 594. Для изслѣдованія на эту кислоту также цѣлесообразно прежде всего извлечь объектъ алкоголемъ съ прибавленіемъ соляной кислоты, какъ это описано было при щавелевой кислотѣ. Спиртныя вытяжки перегоняются на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока останется приблизительно $\frac{1}{6}$ часть жидкости, которая охлаждается, процѣживается; фильтратъ выпаривается на водяной банѣ совершенно до-суха (для удаленія всѣхъ летучихъ кислотъ, которыя также могутъ находиться, особенно кислотъ уксусной и муравьиной). Сухой остатокъ растворяется въ кипящей водѣ, процѣживается, фильтратъ освобождается взбалтываніемъ съ бензиномъ отъ нѣкоторыхъ красящихъ веществъ (меконовая кислота не переходитъ въ бензинъ). Водная жидкость нагревается затѣмъ до кипѣнія и нѣйтрализуется магнезіей, и жидкость, фильтруемая кипящею, если нужно, выпаривается до небольшого объема.

§ 595. По охлажденіи этотъ растворъ меконовокислой магнезіи долженъ *окрашиваться полуторохлористымъ желѣзомъ въ яркій кровавокрасный цвѣтъ*. Окрашиваніе не должно исчезать ни отъ прибавленія соляной кислоты, ни отъ нагреванія (отличіе отъ уксусной кислоты). Отъ прибавленія хлористаго золота оно также не должно исчезать (отличіе отъ роданистоводородной кислоты). Напротивъ, полухлористое олово, восстанавливающее окись желѣза въ закись, уничтожаетъ окрашиваніе, которое тотчасъ-же снова появляется отъ прибавленія азотной кислоты. Отъ свинцоваго сахара меконовая кислота даетъ бѣлый осадокъ, отъ азотнокислаго серебра также бѣлый осадокъ, переходящій при нагреваніи въ желтый. Азотнокислая закись ртути даетъ бѣлый осадокъ, азотнокислая окись ртути—желтоватый осадокъ. Если бы при выпариваніи солянокислой вытяжки меконовая кис-

лота превратилась въ коменовую, то послѣдняя не пренятствовало-бы появленію важнѣйшихъ реакцій съ солями окиси желѣза. Если желаютъ попытаться получить часть меконовой кислоты въ неразложенномъ состояніи, на примѣръ, чтобы употребить ее, какъ *corpus delicti*, то объектъ можно извлечь водою на холоду съ прибавленіемъ какъ разъ такого количества соляной кислоты, какое нужно для наступленія кислой реакціи. Изъ кислой водной вытяжки часть меконовой кислоты можетъ быть получена взбалтываніемъ съ амиловымъ алкоголемъ (§ 247). Вытяжка въ амиловомъ спиртѣ должна быть промыта чистой водою и затѣмъ выпарена. Остатокъ извлекается кипящей водою, которая растворяетъ меконовую кислоту; профильтрованный растворъ снова выпаривается на водяной банѣ. Полученный такимъ образомъ остатокъ можетъ быть перекристаллизованъ изъ алкоголя. См. *Тиди* въ *Med. Times*, 1868, 6-го мая.

Меконовая кислота кристаллизуется въ безцвѣтныхъ кристаллическихъ чешуйкахъ съ 3 атомами кристаллизационной воды, которую она теряетъ при 100°; при 150° она плавится. Въ холодной водѣ она трудно растворима, въ кипящей—легко. Въ спиртѣ легко растворима, въ эфирѣ—трудно.

Въ трупахъ меконовая кислота остается неразложенной лишь недолго.

Трипिटрофеноловая кислота.

§ 596. Это вещество (извѣстное также подъ именемъ тринитрокарболовой кислоты, пикриновоазотной или просто пикриновой кислоты, углеазотной кислоты, а также вельтеровскаго или индиговаго горькаго вещества) употребляется въ красильномъ искусствѣ, а иногда и для окрашиванія кондитерскихъ произведеній ¹⁾ или по причинѣ горькаго вкуса прибавляется къ пиву ²⁾. Съ медицинскими цѣлями пробовали употребить калийную соль (*kalii picronitricum*).

Пикриновая кислота, употребленная внутрь, очень быстро распространяется въ тѣлѣ, что ясно слѣдуетъ изъ яркорежатаго, какъ бы цитеричнаго окрашиванія поверхности тѣла и изъ та-

¹⁾ О предостереженіи прусскаго правительства отъ такого употребленія кислоты см. *Berliner klinische Wochenschrift*, 1865, n° 37, стр. 378.

²⁾ Объ опытахъ отравленія животныхъ этимъ веществомъ см. *Panna и Фёра*, Dissert. de effectibus ven. mal. amar., Weltheri, Тюбингенъ, 1827. — О медицинскомъ употребленіи см. *Эрба*, Die Pikrinsäure, Вюрцбургъ, Штагель, 1864. Далъе, *Руде*, Ein Beitr. z. Kenntniss einiger Bandwurmmittel, Диссерт., Дерптъ, 1867.

кого-же окрашивания, замѣчаемаго въ мышцахъ. То, что здѣсь дѣйствительно происходитъ отложеніе пикриновой кислоты, а не желчныхъ кислотъ, можетъ быть доказано химически. Въ кишечномъ каналѣ вездѣ, куда только попадаетъ ядъ, также замѣчается желтое окрашивание. Только при нахожденіи такого окрашивания есть основаніе производить изслѣдованіе на пикриновую кислоту. Ядъ удастся извлекать, какъ изъ желудка, такъ и изъ верхней части кишечнаго канала, изъ печени и крови (а также изъ легкихъ и сердца). Онъ можетъ быть открытъ также въ мочѣ, выпущенной незадолго до смерти и часто окрашенной въ очень темный цвѣтъ. Вообще Эрбъ показалъ, что при употребленіи несмертельныхъ приѣмовъ большая часть яда снова удаляется изъ тѣла съ мочою. При употребленіи смертельныхъ дозъ происходитъ разрушеніе красныхъ кровяныхъ тѣлецъ.

§ 597. Для открытія пикриновой кислоты въ частяхъ тѣла а кипячу объектъ, — если нужно, измельченный, — со спиртомъ, содержащимъ соляную кислоту. Растворъ выпаривается на водяной банѣ, остатокъ растворяется въ кипящей водѣ, процѣживается и обрабатывается небольшимъ количествомъ соляной кислоты. *Погруженная въ этотъ растворъ бѣлая шерсть чрезъ короткое время получаетъ красивый желтый цвѣтъ*, который не можетъ быть удаленъ промываніемъ въ водѣ, особенно если во время опыта нагревать жидкость до 60—80°. Равнымъ образомъ и при изслѣдованіи *пива* на пикриновую кислоту пригоденъ только-что описанный способъ. При этомъ лучше всего сначала выпарить пиво до консистенціи густаго сиропа и облить остатокъ 4-мя или 5-ю объемами крѣпкаго алкоголя (90—94%), подкисленнаго сѣрной кислотой. Жидкость, сохраненную въ теченіи приблизительно 24 часовъ при низкой температурѣ, процѣживаютъ, изъ фильтрата отгоняютъ алкоголь и въ остальномъ поступаютъ, какъ сказано выше. По Бруннеру ¹⁾, слѣдуетъ затѣмъ промытую въ водѣ шерсть настаивать съ амміакомъ, пока послѣдній снова извлечетъ красящее вещество, амміачную жидкость нагревать въ фарфоровой чашкѣ и, наконецъ, выпаривать съ прибавленіемъ діанистаго калия. Ему удалось посредствомъ

¹⁾ Arch. f. Pharm., 1873, т. 2, стр. 343.

въ хлороформѣ, бензинѣ и петролевомъ эфирѣ безцвѣтны. Стифниновая кислота кристаллизуется въ шестистороннихъ призмахъ. При нагрѣваніи она взрываетъ еще легче, чѣмъ пикриновая кислота. Ціанистый калий въ растворѣ, содержащемъ фдкое кали, не окрашиваетъ ее въ бурый цвѣтъ; амміачный мѣдный растворъ не даетъ осадка (§ 288).

Хризаминовая кислота, которая по внѣшнимъ своимъ свойствамъ также имѣетъ сходство съ пикриновой кислотой, даетъ въ кипящей водѣ *красный* растворъ. Окрашивание сохраняется отъ прибавленія калийнаго щелока, но отъ прибавленія небольшого количества сѣрной кислоты переходитъ въ желтое. Изъ подкисленнаго воднаго раствора хризаминовая кислота извлекается амиловымъ алкоголемъ, хлороформомъ и бензиномъ, но не петролевымъ эфиромъ. Полученные такимъ образомъ растворы въ амиловомъ спиртѣ, хлороформѣ и бензинѣ имѣютъ желтый цвѣтъ. Это окрашивание превращается при взбалтываніи раствора въ амиловомъ спиртѣ съ чистой водой въ красное. Чтобы сообщить растворамъ въ хлороформѣ и бензинѣ красное окрашивание, должно взболтать ихъ съ очень разведеннымъ калийнымъ щелокомъ. При взбалтываніи этихъ растворовъ съ такимъ калийнымъ растворомъ кислота переходитъ въ послѣдній. Въ кипящей разведенной сѣрной кислотѣ хризаминовая кислота растворяется бурнымъ цвѣтомъ. Вода осаждаетъ изъ охлажденной жидкости зеленый порошокъ. Концентрированная сѣрная кислота растворяетъ ее, причемъ происходитъ долевое разложенье съ выдѣленіемъ фіолетоваго порошка. Кипяченіе кислоты съ умѣренно концентрированнымъ калийнымъ щелокомъ даетъ чернобурый растворъ. Сѣрнистый аммоній окрашиваетъ хризаминовую кислоту фіолетовымъ цвѣтомъ, который при нагрѣваніи переходитъ въ индигосиній. Полухлористое олово окрашиваетъ спустя нѣкоторое время также въ фіолетовый цвѣтъ, переходящій при нагрѣваніи въ индигосиній. Въ растворахъ солей хлористый барій производитъ киноварнокрасный осадокъ, хлористый кальцій—темнокрасный, сѣрнокислый цинкъ—пурпуровотемнокрасный, азотнокислое серебро—темнофіолетовый осадокъ. При нагрѣваніи съ калийнымъ щелокомъ и ціанистымъ калиемъ растворъ (разведенный) хризаминовой кислоты становится бурнымъ (§ 161, IV, и § 287).

Дубильныя кислоты и родственныя съ ними вещества

§ 601. Эти химическія соединенія также, какъ и многія другія, интересуютъ насъ потому, что въ чрезмѣрно большихъ приѣмахъ могутъ дать поводъ къ весьма серьезнымъ разстройствамъ, а еще и потому, что они назначаются, какъ лѣкарства и особенно какъ противоядія противъ нѣкоторыхъ другихъ ядовъ, и потому могутъ встрѣтиться въ изслѣдуемыхъ объектахъ. Въ названіи дубильныхъ кислотъ заключается уже указаніе на характеристическое свойство бѣльшей части относящихся сюда веществъ. Они отличаются именно значительнымъ сродствомъ къ существеннымъ составнымъ частямъ животныхъ тканей: къ бѣлку, клейдающимъ веществамъ и т. д.; и тѣ соединенія, которыя они образуютъ при дѣйствіи на кожу животнаго, даютъ первый толчекъ къ переводу этой послѣдней въ выдѣльную кожу. Впрочемъ, различныя дубильныя кислоты, чистыя или употребляемыя въ практикѣ въ видѣ содержащихъ ихъ частей растений, имѣютъ различный составъ; и даже, помимо практическихъ и физиологическихъ сходствъ, до сихъ поръ, по крайней мѣрѣ, нѣтъ еще достаточныхъ основаній, чтобы считать ихъ *химически* однородными. Во всякомъ случаѣ должно замѣтить, что бѣльшая часть употребляемыхъ въ практикѣ видовъ дубильныхъ кислотъ принадлежитъ къ глюкозидамъ. Мы называемъ различныя виды дубильныхъ кислотъ по ихъ происхожденію и, какъ на важнѣйшихъ представителей этого класса тѣмъ, укажемъ на дубильную кислоту турецкихъ и китайскихъ чернильныхъ орѣшковъ и на мало отличающіяся отъ нея кислоты изъ сумаха (*rhus*), миробалана, диридивы, лаблаха и, далѣе, на кислоты изъ коры сосны, дуба, вяза, ивы и другихъ растений. коры которыхъ въ особенности употребляются для дубленія. Далѣе, укажемъ на глюкозидную дубильную кислоту кофе и катеху и на кислоты, находящіяся въ нѣкоторыхъ веществахъ, употребляемыхъ, какъ лѣкарства, а именно, на кино, ратанію, *radix tormentillae*, гранатовую кору, ревень и т. д.

§ 602. Если одна изъ такихъ дубильныхъ кислотъ попадаетъ въ большомъ количествѣ въ кишечный каналъ, то дѣйствуетъ при этомъ мѣстно, т. е., свертываетъ бѣлки и т. д., что имѣетъ послѣдствіемъ всѣ тѣ разстройства, которыя могутъ проистекать изъ такого измѣненія въ составѣ ткани. При этомъ можно также

надѣяться, въ случаѣ смертельнаго исхода, уже и при вскрытіи найти признаки такого пораженія. При наружномъ употребленіи дубильныхъ кислотъ нелегко можетъ произойти общее отравленіе уже и потому, что кислоты эти, какъ коллоидныя вещества, не всасываются или всасываются только послѣ предварительнаго распаденія.

Дубильныя кислоты довольно быстро подвергаются распаденію, особенно когда находятся въ кишечномъ каналѣ. Нерѣдко при этомъ образуются продукты распаденія, кристаллическіе и способные къ всасыванію (галлусовая кислота и т. д.), часть которыхъ можетъ даже выдѣляться изъ тѣла съ мочей. Но во всякомъ случаѣ при дѣйствительно смертельномъ исходѣ отравленія дубильной кислотой всегда можно надѣяться, что часть яда осталась неразложенной или сохранилась въ видѣ такого соединенія, изъ котораго снова легко можетъ быть выдѣлена.

§ 603. При *отдѣленіи* дубильной кислоты изъ частей тѣла, рвоты и т. д. пользуются растворимостію ея въ смѣси эѳира и алкоголя, которая извлекаетъ дубильную кислоту даже изъ выдѣленной кожи. Объектъ возможно совершенно высушивается и затѣмъ извлекается вышеозначенной жидкостью. Вытяжка, полученная послѣ настаиванія приблизительно въ теченіи 24 ч., послѣ процѣживанія подвергается перегонкѣ, а остатокъ обрабатывается водой, при чемъ жиры и т. д. остаются нерастворенными, дубильныя же кислоты переходятъ въ растворъ. Если водный растворъ не имѣетъ слишкомъ темнаго окрашиванія, то его можно прямо употребить для реакціи съ растворомъ окиси и закиси желѣза, который, какъ извѣстно, при всѣхъ дубильныхъ кислотахъ производитъ или темносинее, или темнозеленое окрашиваніе. Если водная вытяжка имѣетъ очень темное окрашиваніе, то для дальнѣйшаго очищенія прежде всего осаждаютъ дубильную кислоту уксуснокислымъ свинцомъ и изъ хорошо промытаго свинцоваго осадка снова выдѣляютъ ее посредствомъ сѣроводорода. Впрочемъ, по моему мнѣнію, въ послѣдней операціи, при которой неизбежны потери, должно прибѣгать только тогда, когда она является настоятельно необходимой. Едва ли нужно говорить, что въ случаѣ обработки свинцомъ, прежде производства реакцій, должно совершенно удалить находящійся въ растворѣ избытокъ сѣроводорода.

§ 604. Въ реакціи съ солью желѣза не только сходятся между

собой дубильныя кислоты, но реакцію эту раздѣляютъ также и нѣкоторыя другія вещества, неимѣющія способности дубленія. Я упомяну изъ нихъ только о *галлусовой* и *пирогаллусовой кислотамъ*, изъ которыхъ первая, сопровождая чернильно-орѣшковую дубильную кислоту и представляя ближайшее съ нею сходство, находится въ природѣ готовою, а также можетъ произойти изъ дубильной кислоты при гніеніи подѣ влияніемъ тканей животнаго тѣла и при дѣйствіи разведенныхъ кислотъ, тогда какъ пирогаллусовая кислота, представляющая дальнѣйшій продуктъ разложенія галлусовой кислоты, употребляется съ недавняго времени, какъ средство для окраски волосъ, въ фотографіи и т. д. ¹⁾ Галлусовая кислота употребляется иногда внутрь, какъ лѣкарство. Если только-что упомянутыя кислоты и могутъ быть получены такимъ-же образомъ, какъ дубильныя кислоты, то для дальнѣйшаго отдѣленія ихъ должно извлекать изъ водныхъ жидкостей взбалтываніемъ съ эфиромъ. Послѣдній оставляетъ въ растворѣ дубильныя кислоты и растворяетъ галлусовую и пирогаллусовую кислоты, которыя оставляетъ при произвольномъ выпариваніи въ видѣ *кристаллическихъ* остатковъ. Для дальнѣйшаго различія только-что названныхъ и дубильныхъ кислотъ служитъ отношеніе къ раствору клея, въ которомъ всѣ дубильныя кислоты даютъ осадки, тогда какъ галлусовая и пирогаллусовая кислоты не производятъ осадковъ.

§ 605. Изъ остальныхъ реакцій, свойственныхъ *дубильнымъ кислотамъ*, я назову слѣдующія:

1) Изъ щелочнаго раствора мѣди при нагреваніи онѣ выделяютъ закись мѣди.

2) Изъ растворовъ азотнокислаго серебра и хлористаго золота при нагреваніи восстанавливаютъ серебро и золото.

3) Съ уксуснокислыми солями свинца и мѣди также, какъ и со многими алкалоидами, даютъ аморфные осадки (кофейная дубильная кислота не осаждаетъ алкалоидовъ).

4) Полухлористое олово даетъ осадки.

¹⁾ О дѣйствіи галлусовой и пирогаллусовой кислотъ см. *Персона* въ *Compt. rend.*, т. 69, стр. 14 и *Юделя* въ *Hoppe-Seyler's Med. chem. Untersuch.*, 1867, тет. 3, стр. 422, а также *Юделя*, *Ueber das Verh. der Gallus- u. Pyrogallussäure im Organismus*, Гёттингенъ, 1869.

5) Рвотный камень также осаждает бѣлыя дубильныя кислоты изъ ихъ растворовъ (дубильная кислота ревеня не осаждается).

§ 606. *Галлусовая кислота* раздѣляетъ съ дубильными кислотами способность окрашивать въ сивій цвѣтъ соль окиси и закиси желѣза и окрашиваться щелочами въ присутствіи кислорода. Отъ щелочей часто замѣчаютъ появленіе желтаго, зеленаго, синеватаго и, наконецъ, всегда бураго окрашиванія. Съ уксуснокислыми солями мѣди и свинца она также даетъ осадки и также постепенно возстановляетъ соли серебра и золота. Существенное различіе заключается, какъ уже сказано, въ кристалличности и въ неспособности осаждать клей изъ его растворовъ.

§ 607. *Пирогаллусовая кислота* также сходна въ большинствѣ своихъ свойствъ съ предыдущею, но обладаетъ еще болѣею возстановляющею способностію. Она осаждаетъ, напримѣръ, изъ растворовъ солей закиси ртути тотчасъ-же металлическую ртуть и быстро возстановляетъ сѣрноокислую окись желѣза, даже въ спиртномъ растворѣ, въ соль закиси, которая выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ. На кожѣ она производитъ бурныя пятна.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

(Цифры указываются страницы книги).

- Абсентинъ 398.
 Адский камень 518.
 — патна отъ него 520.
 Азотистая кислота 639.
 Азотная кислота 637.
 — какъ реактивъ 20.
 — — на азкалонды 182.
 Азотноватая кислота 95.
 Аколитинъ 265.
 Аконеллинъ 265.
 Аконитинъ, отдѣленіе 266.
 — свойства 266.
 — отличіе отъ хинидина, цинхонина, атро-
 пина, гіосциамина 269.
 — отличіе отъ кодеина 306.
 — — отъ морфина 300.
 — — отъ тебазина и папаверина 312.
 — нахождение и дѣйствіе 263, 264.
 Акты, осмотръ ихъ 6.
 Алкалоиды чернилъ 582.
 Алкалоиды 148.
 — летучіе 43.
 — физическія свойства 185 и 186.
 — отношеніе къ реактивамъ группы 163,
 164.
 — отношеніе къ растворяющимъ и осаж-
 дающимъ средствамъ 184.
 — количественное опредѣленіе 200.
 Алкоголь 49, 54, 57.
 — какъ реактивъ 18.
 Альгаротовъ порошокъ 488.
 Алюминій 600 и сл.
 Амигдалинъ 75.
 Амидистыя вещества, летучія 43.
 Амилловый алкоголь, какъ реактивъ 23.
 Аммиакъ 35.
 — мышьяковисто-и мышьяково-кислый 429.
 — какъ реактивъ 22.
 — янтарно-кислый, уксусно-кислый, угле-
 кислый, сѣрно-кислый 35, 42.
 — кади, виннокисленокисловъ 650.
 Аммиакъ въ воздухѣ и въ бѣлой осадочной
 ртути 40.
 — молибденовокислый, какъ реактивъ,
 (прим.) 164.
 — количественное опредѣленіе 40.
 — азотнокислый, какъ реактивъ 22.
 Аммиачные квасцы 606.
 Анемонинъ, анемонинавая кислота и ане-
 моноль 392.
 Анилиновые краски 354.
 Анилинъ 338, 341.
 — отдѣленіе изъ смѣсей 340.
 — отличіе отъ коніина и никотина 339.
 — — — метатолуидина, псѣдотолу-
 идина и толуидина 342.
 — отличіе отъ стрихнина 343.
 Антиаринъ (прим.) 230.
 Анестезирующія средства 49.
 Апоморфинъ (прим.) 320.
 Аргентавъ 576.
 Атропинъ 160, 196, 252 и 254.
 — отличіе отъ аконитина 269.
 — — отъ брүцина, хинина, хинидина,
 цинхонина, эметина, стрихнина 261.
 — отличіе отъ кодеина 306.
 — — — морфина 300.
 — — — наркотина 303.
 — — — тебазина и папаверина 312.
 — — — физостигмина 288.
 Аурапинментъ 429, 472.
 Баритъ, бѣлый, углекислый, азотнокислый 615.
 — хромокислый 395.
 Барій 610 и сл.
 — хлористый 615.
 — отличіе отъ стронція и кальція 614.
 Бензинъ 59.
 — какъ реактивъ 23.
 Берберинъ 245.
 — отличіе отъ брүцина, хинина, цинхонина,
 хинидина, кофеина, кубебина, пиперина,
 стрихнина, теобромина 247.

- Берберинъ — отличие отъ морфина 300.
— — отъ нарцеина 316.
Берлинская лазурь 83, 34.
Браушвейская зелень 544.
Бремерская синяя краска 544, 557.
Бромистый йодъ 123 и 130.
— калий 122.
— натрій 122.
— цинкъ и кадмій 122.
Бромистыя соединения 122.
Бромъ 113, 147 и 118.
— въѣсть съ йодомъ 129.
Брудинъ 158, 161, 194, 216, 223.
— въѣсть съ стрихниномъ 223.
— количественное опредѣленіе 223.
— отличие отъ атропина и гіосціамина 261.
— — — берберина 247.
— — — хинина, хинидина, цинхо-
нина 238.
— отличие отъ эметина 248.
— — — морфина 300.
— — — наркотина 303.
— — — никотина и конеина 334.
— — — вератрина 277.
Бѣлена, сѣмена 252.
Ванадій 500.
Введение 1.
Вератринъ 160, 190, 196, 274 и сл.
— отличие отъ брудина, хинина, стрих-
нина 277.
— отличие отъ колыциина 349.
— — — эметина 248.
— — — морфина 300.
— — — никотина и конеина 334.
Винокаменная кислота 647.
— какъ реактивъ 23.
Винный камень 334, 649.
— съ бурой 630.
Винный спиртъ 54, 57.
— съ примѣсью древеснаго спирта 60.
Вино, содержаніе въ немъ свинца 60.
Виноградная кислота 630.
Висмутъ 559 и сл.
— основной хлористый 559.
— окись, основная азотнокислая и угле-
кислая 559.
— препараты, содержащіе мышьякъ 563.
— отличие отъ мышьяка, сурьмы, золота,
мѣди, ртути, олова 563.
— отличие отъ кадмія 567.
Вишневая вода 75.
Водинъ 355.
Вода 17.
— съ цинковыми крышъ 568.
Вода горькихъ минераловъ 75 и 88.
— вишневая 75.
— гулярдова 531.
— лавровишневая 75 и 88.
— черемуховая 75.
Водка, примѣсь въ ней мѣди.

Жавелева вода 114.

Желтистоцианистый цинкъ 94.

Желтый купоросъ 582, 589.

— съ примѣсью мѣди, свинца, цинка, мышьяка 582 (прим.).

Желѣзо 582 и сл.

— азотнокислая и сѣрникоислая окиси 589.

— восстановленное водородомъ 589.

— гидратъ окиси 583, 589.

— двойная цианистая соединения 75, 83, 384.

— закись 589.

— іодистое 131.

— количественное опредѣленіе 590.

— металлическое 588.

— окись 583, 589.

— основное углекислосое 589.

— отличіе отъ хрома 596.

— — — мѣди 558, 590.

— — — никкеля и кобальта 582.

— — — глауберова, фосфорной кислоты, закиси марганца и окиси цинка 590, 591.

— полутерохлористое 583, 590.

— — — какъ реактивъ 23.

— сѣрнистое 583.

— сѣрникоислая закись 582, 589.

— углекислосое 589.

— фосфорнокислосое, пиррофосфорнокислосое, уксуснокислосое 589.

Жермень 274 (прим.), 282.

Животный уголь (прим.) 205.

Жирныя масла 64.

Зелень: бразильская, шведская, швейцуртская 429, 544.

Значеніе судебно-химическаго изслѣдованія 8.

Золотистая сѣра 487.

Золото 496, 497.

— закись, двойная сѣриоватокислая натронная соль 497.

— въ жидкости для гальваническаго золоченія 500.

— отличіе отъ ртути 518.

— — — серебра 524.

— — — висмута 563.

— соль Форда и Жели 497.

— хлористое 497.

— — — какъ реактивъ на алкалоиды 173.

— — — двойныя соли алкалоидовъ 173.

Зубная пломба изъ хлорокиси цинка 568.

— пломба 513 (изъ кадмія), 564.

Известь 616.

— сѣристая 628.

— хромоислая 595.

— ѣдкая 626.

Иридій хлористый, какъ реактивъ на алкалоиды 174.

Испытаніе реактивовъ 17.

Іодистая ртуть 123.

— сѣра 123, 131.

Іодистый аммоній, — кадмій, — калий, — магній, — натрій, — цинкъ 123, 131.

— глицеринъ 123.

Іодистый аммоній калий, какъ реактивъ на алкалоиды 176.

— калий съ іодистымъ висмутомъ

— калий съ іодистой ртутью

— калий съ іодистымъ цинкомъ

— мышьякъ 430.

— свинецъ 131, 331.

— этиль 132.

Іодная настойка 123.

Іодный растворъ Луголя 123.

Іодныя пятна 129.

Іодъ 123.

Кадмій 564 и сл.

— бромистый, — хлористый, — іодистый, — сѣристый 564.

— количественное опредѣленіе 567.

— отличіе отъ мышьяка, сурьмы, свинца, мѣди, ртути, серебра, висмута, олова 566.

— сѣрникоислая окись 564.

Какедиловая кислота 430.

Кали 616.

— азотнокислосое 618.

— — — какъ реактивъ 23.

— виннокисленокислосое, нейтральное (и кислосое 630).

— гидратъ 626.

— — — какъ реактивъ 22.

— количественное опредѣленіе 624.

— мышьяковисто-и мышьяковокислосое 429.

— пикриновокислосое 656.

— сурьмянокислосое, какъ реактивъ (прим.) 624.

— углекислосое и кислосое углекислосое 627.

— хлорноватокислосое 618.

— хромокислосое, какъ реактивъ 174.

— — — нейтральное и двуххромокислосое 598.

— ѣдкое 626.

Калий бромистый 123.

— желтистоцианистый и желтизоцианистый. 90 и 91.

— — — какъ реактивъ на алкалоиды 174.

— іодистый 131.

— — — съ іодистымъ кадміемъ, какъ реактивъ на алкалоиды 169.

— цианистый 89.

— — — съ цианистой мѣдью

— — — съ цианистой платиной

— — — съ цианистымъ серебромъ

Калийные квасцы 606.

— препараты 616.

Каломель 501, 516.

Кальцій 624.

— отличіе отъ барія и стронція 614.

— сѣристый 628.

Камбожевая кислота 395.

Каменноугольное масло 71.

- Капфора** 64.
Канираминъ 216.
Кантаридинъ 139 (прим.), 380.—392.
 — въ любовныхъ напиткахъ 390.
 — отличие отъ другихъ нарвннхъ средствъ 391.
 — отличие отъ сантонина 380.
Капсицинъ 393.
Кардолъ 393.
Картофель 349.
Каучукъ съ окисью цинка 349.
Квасцы 606.
Киноваръ 313.
Кислота азотная 637.
 — виннокаменная 647.
 — лимонная 650.
 — мышьяковистая 467.
 — синильная 89.
 — стрная 634.
 — уксусная 643.
 — хлористоводородная или соляная 641.
Книдонъ 399.
Кобальтъ 376.
 — отличие отъ желѣза 582.
 — — — цинка 581.
Кодеинъ 160, 196, 197, 303.
 — отличие отъ аконитина, атропина, хинидина, диксонина, физостигмина 306.
 — — — морфина 305.
 — — — панаверина и тебаина 312 и 313.
 Количествомъ опредѣленіе ядовъ: когда оно необходимо? 9.
Коллидинъ 154.
Колоквинты 394.
Колоцинтинъ 394 и 397.
Кольхидинъ 347.
Кольхидинъ 164, 190, 343—349.
 — отличие отъ вератрина, дельфинина, кофеина, кубебина 349.
Конвалламарианъ 366.
Конвольбулинъ 394, 396.
Ковадригъ (прим.) 323.
Ковіанъ 322, 328.
 — отличие отъ анилина, бруцина, вератрина, курарина, никотина, панаверина, стрихнина, хинина, эметина 334.
Конопля индѣйская (прим.) 320.
Контрольное изслѣдованіе 4.
Коньякъ 61.
Кофеинъ 239, 241.
 — отличие отъ берберина 247.
 — — — кольхидина 349.
 — — — морфина 300.
 — препятствуетъ ли онъ реакціи на стрихнинъ 213, 240.
Кошенильная краска 429.
 — настойка, какъ реактивъ (прим.) 602.
Крахмалъ, препятствуетъ ли онъ реакціи на стрихнинъ 212.
 — йодистый 130.
Крезоловый спиртъ 74.
Кремнищкая бѣлая краска 541.
Кремортартаръ 648.
Крезотъ 71.
 — изъ букового дѣтя 74.
Кровяныя соли: желтая и красная 75, 83, 90.
Кроцигъ 395.
Крѣпкая водка 395.
Ксантопикринъ (прим.) 243.
Кубебинъ 243.
 — отличие отъ берберина 247.
 — — — кольхидина 349.
Куколянтъ 374.
Купоросное масло 634.
Купоросъ бѣлый 574.
 — — — зеленый 589.
Кураре 224.
Кураринъ 224.
 — отличие отъ конина 334.
 — — — морфина 300.
 — — — наркотина 316.
 — — — стрихнина 214.
Лабарракана вода 114.
Лавровишневая вода 75 и 88.
Лактукарий (прим.) 320.
Лакъ 541.
Ландольфово ѣдкое тѣсто 497.
Латунь 368.
Ликоктонинъ 265.
Лимонная кислота 650.
 — отличие отъ виннокаменной кислоты 634.
Липкій пластырь 541.
Лиственничная губка 393.
Литій 623.
Литонская красная и синяя краски 333.
Лобелинъ 334.
Луженая посуда 495.
Луцунъ 398.
Магнезіа, какъ противоядіе 398.
 — реактивъ 23.
 — отличие отъ марганца 594.
Магнезіальная смѣсь (прим.) 23.
Маджента, красная краска 353.
Мазь ртутная сѣрая 333.
 — савицкая 541.
 — сурьмяная.
 — испанскихъ мушекъ 380.
Маковая головка 319.
Макъ (плоды) 289, 319.
Мараскино 76.
Марганецъ 591 и сл.
 — количественное опредѣленіе 594.
 — окисъ 599.
 — отличие отъ группъ мышьяка, мѣди, цинка 592.
 — — — магнезіи 594.
 — — — хрома 596.
 — перекисъ 593.
Марганцовая кислота 594.
Масла эфирныя 76.

- Нитробензинъ** 67.
— въ ликёрахъ 70.
— отличие отъ масла горькихъ миндалей 70.
- Нитроглицеринъ** 65.
- Нитропруссидный натрій** 92.
— какъ реактивъ на алкалоиды 171.
- Облатки съ красками, содержащими мѣдь** 544.
— свинцовыми красками 550.
- Объекты изслѣдованія; доставка ихъ и сохраненіе** 1 и 2.
- Окись азота** 95.
— иди Радемахеровская 543.
— — стрюкислая 544.
— углерода 96, 103.
- Оксиакантинъ (прим.)** 243.
- Оксигидратъ фенола** 71.
- Оксипикриновая кислота** 639.
- Олово** 489 и сл.
— закись въ соединеніи съ натромъ 490.
— отличие отъ висмута 563.
— — кадмія 566.
— — мышьяка 490.
— — ртути 518.
— — серебра 524.
— — сурьмы 490, 494.
— хлористое 496.
— содержащее свинецъ 489, 494.
— стрюкисое 490.
— хлорное 490.
- Оловяная посуда** 495.
— соль 496.
- Омега, плоды** 334.
- Опидки желѣзныя** 589.
- Опій** 289, 290, 319.
— алкалоиды 289.
- Осажденіе металловъ стрюводородомъ** 424.
- Отдѣлительныя способы для изслѣдованія на яды, общія понятія** 11, 423.
- Паладіій хлористый, какъ реактивъ на алкалоиды** 174.
- Папаверинъ** 160, 162, 192, 197, 308 и 311.
— отличие отъ наркотина, тебавина, теобромина 312.
— — — кокаина и никотина 334.
- Параменсперминъ** 374.
- Перезслѣдованіе** 4.
- Перецъ испанскій** 395.
- Персико** 76.
- Петролевый эфиръ** 38.
- Печень сурьмяная** 476.
- Пиво; изслѣдованіе на пикриновую кислоту**
— — — пикротоксинъ 374.
— схема изслѣдованія 400.
- Пинкова соль** 490.
- Пиолинъ** 154.
- Пикриновая кислота** 656.
— — — какъ реактивъ на алкалоиды 175.
— — — отъ сантонина 380.
- Пикротоксинъ** 374.
— отличие отъ горькихъ веществъ генцианы, квассинъ и хмѣля, отъ морфина, стрихнина, теобромина 377.
- Пикротоксинъ** отличие отъ сантонина 378.
- Пиперинъ** 243.
— отличие отъ берберина 247.
- Пирогалловая кислота** 664.
- Плавиновая кислота** 94.
- Пластырь свинцовый** 531.
— сурьмяной 476.
— шпанскихъ мушекъ 380.
- Платиновая группа** 500.
- Популинъ (прим.)** 243.
- Порохъ** 618.
- Поташъ** 627.
- Правила для судебно-химическихъ изслѣдованій** 1.
- Предварительная обработка объекта изслѣдованія** 11.
- Предварительныя пробы** 25.
- Протоколъ судебно-химическаго изслѣдованія** 3.
- Пурпуринъ** 355.
- Раздѣленіе объекта изслѣдованія** 14.
- Разрушеніе органическихъ веществъ** 410.
- Рвотный камень** 486.
— выбѣсъ съ стрюкиномъ 212.
- Рѣдвинъ** 317.
- Реактивы для судебно-химическихъ изслѣдованій** 17.
- Реальгаръ** 429, 472.
- Риннманова зелень** 568.
- Роданистый аллилъ** 93.
— аммоній 93.
— калий 92, 93.
— — — какъ реактивъ на алкалоиды 173.
- Рожки** 405.
- Розенинъ** 355.
- Ромъ** 61.
- Ртутная амальгама для зубной пломбы** 513.
- Ртутныя пары** 505.
- Ртутныя обкуриванія** 505.
- Ртуть** 501, и сл.
— двуххлористая (судема) 501, 516.
— закись 515.
— — — ганцеманова 501, 515.
— — — азотнохлористая 501, 516.
— — — йодистая (одно- и дву-) 131, 501, 508.
— — — съ йодистыми калиемъ, какъ реактивъ на алкалоиды 167.
— металлическая 501, 513.
— метиловая 501.
— однохлористая (кзломель) 501, 516.
— — — какъ реактивъ на алкалоиды 174.
— окись 501, 515, 517.
— — — азотнохлористая 501, 516.
— осадочная бѣлая 501.
— — — ганцеманова 501.
— — — красная 501, 515.
— отличие отъ висмута 563.
— — — золота 518.

Ртуть отличие от кадмия 566.

— — — мѣди 557.

— — — мышьяка, олова, сурьмы 548.

— — — серебра 524.

— роданислая 92, 93.

— сantonиново-кислая (прим.) 378.

— сѣринистыя соединения 501, 516.

Рубидій 621.

Сабазиллинъ 278.

Сабатринъ 278.

Сабуръ 391.

Саламандринъ (прим.) 230.

Салицинъ (прим.) 243.

Сандаракъ 429.

Сантонинъ 212, 378, 379.

Сапонинъ 368.

Свинецъ. 526 и сл.

— въ продажномъ оловѣ 489, 494.

— какъ краска для волосъ 531.

— количественное опредѣленіе 542.

— окись 531, 540.

— — азотнокислая 531, 541.

— — основная уксусно-кислая и углекислая 531, 541.

— окись сѣрнокислая 541.

— — — ; отличие от сѣрнокислаго барита (прим.) 615.

— окись уксуснокислая 531, 541.

— — фосфорнокислая 531, 541.

— — хромокислая 531, 541, 598.

— отличие от висмута 563.

— — — кадмія 566.

— — — мѣди 557.

— отношеніе къ водѣ 527.

— перекись 531, 542.

Свинцовая глазуръ 531, 538.

— дробь для очистки стѣколокъ 530.

— посуда кухонная 530.

Свинцовые соли 531.

Свинцовый гѣтъ 540.

— сахаръ 531.

— — въ винѣ 530, 538.

Свинцовыя бѣла въ мукѣ 530.

— трубы и резервуары для проведенія воды 527, 537.

Сегнетова соль 650.

Селитра 617, 618.

— кубическая 618.

Сенеганъ 372.

Серебрёніе гальваническое 512.

Серебро 518 и сл.

— металлическое 255.

— окись азотнокислая 518, 526.

— — азотнокислая и сѣрнокислая, какъ реактивъ 23.

— окись азотнокислая съ азотнокислымъ амміакомъ 519.

— отличие от висмута 563.

— — — золота, мышьяка, олова, ртути и сурьмы 524.

Серебро отличие от кадмія 567.

— — — мѣди 557.

Серебрённый гѣтъ 557.

Серебрёныя пятна 520.

Сивушное масло 60.

Синильная кислота 74, 89.

Синія чернила съ щавелевой кислотой 652.

Скамоній 393.

Словолитный металлъ 485.

Смолистыя вещества 393.

Сода 627.

Соланидинъ 354.

Соланинъ 349, 353.

— отличие от морфина 352.

Сольферино, красная краска 353.

Соляная кислота 641.

— какъ реактивъ 19.

Спартеинъ 336.

Спеціальная часть 25.

Спорынья 405.

Способъ Велера 416.

— Веррикена 422.

— Грима 418.

— Гузмана (прим.) 156.

— Дюгера и Фландина 418.

— Драгендорфа 158.

— Дюфло-Гирша 417.

— Зибольда-Велера 420.

— Отто 417.

— Проллуса (прим.) 156.

— Роджера и Гирдува (прим.) 155.

— Стала 152.

— Томаса (прим.) 156.

— Фрезениуса-Бабо 410.

— Шнейдера 416.

— Шнейдера и Файфа 418.

— Эрмана-Уэлера 157.

Стафизагринъ 322.

Стекло сюрмленное 485.

— содержащее свинецъ 541.

Стафилиновая кислота 659.

Стрихнинъ 158, 194, 196, 200 и сл.

— отличие от анелина 343.

— — — атропина (гипостамина) 261.

— — — берберина 247.

— — — бруцина 223.

— — — курарина 214.

— — — метастрихнинъ и этилстрих-

нинъ 211.

— отличие от морфина 300.

— — — никотина и конепина 334.

— — — хинина, хинидина, цинхо-

нина 238.

— отличие от эметина 248.

Стронцій, отличие от барія и кальція 614.

Сулема 501, 516.

Сургучъ съ суримомъ 506 (прим.), 527.

Сурикъ 531, 541.

Сурьма 475, 476.

— количественное опредѣленіе 488.

- Сурьма окисъ 485.**
 — осаждение строводородомъ 426, 478.
 — отличие отъ висмута 563.
 — — — кадмій 566.
 — — — мышьяка 454, 458, 463, 484.
 — — — мѣди 537.
 — — — олова 484, 491, 492.
 — — — ртути 518.
 — — — серебра 524.
 — — — хрома.
 — хлористая 488.
Сурьмяная киноваръ 486.
Сурьмянистая кислота 485.
Сѣрная кислота 634.
 — какъ реактивъ 18.
 — — — на алкалоиды 177.
Сѣрнистая кислота 111.
 — ртуть, черная 316.
 — сурьма (трехсѣрн. и пятисѣрн.) 487.
Сѣрнистый аммоній, какъ реактивъ 22.
 — кальцій, натрій, мышьякъ, калий 628.
 — мышьякъ желтый 472.
 — свинецъ 531.
 — углеродъ 54, 59.
Сѣрнистыя щелочи 628.
Стрвоодородъ 108.
 — какъ реактивъ 20.
Табакъ 323.
Таллій 607.
Тебаинъ 160, 197, 306, 307.
 — отличие отъ аконитина, атропина, гіосциаммина, кодеина, морфина, физостигмина, хинидина, хинина, цинхонина 312.
Теоброминъ 239, 242.
 — отличие отъ берберина 247.
 — — — морфина 300.
Титанъ 500.
Триметиламинъ въ спорынь 405.
Тринитрокарболовая кислота 636.
Тринитрофеноловая кислота 656.
Турбулелевая лазурь 83.
Углекислота 96.
 — въ воздухѣ 99.
 — въ крови 98.
Уксусная кислота 645.
 — какъ реактивъ 20.
Уксусный эфиръ 59.
Уксусъ, содержащій мѣдь 545.
Умась, тѣте 200.
Уранъ (соединенія) 599.
Уранъ 224.
Фараоновы змѣи 92.
Фениловая кислота 71.
 — алкоголь 71.
Физостигминъ 160, 196, 284 и сл.
 — отличие отъ аконитина, атропина, гіосциаммина, хинидина, цинхонина 288.
 — — — кодеина 306.
 — — — морфина 300.
 — — — тебаина и папаверина 312.
Фильтровальная бумага 24.
Фосфористая кислота 135.
 — какъ реактивъ 517.
Фосфористый водородъ 146.
 — калий, кальцій, натрій 146.
Фосфорная кислота 643.
 — видоизмѣненія ея 645.
 — отдѣленіе отъ глинозѣма 601.
 — — — желѣза 599.
Фосфорное тѣсто 145.
Фосфорно-вольфрамовая кислота, какъ реактивъ 166.
 — молибденовая кислота, какъ реактивъ 164.
 — сурьмяная кислота, какъ реактивъ 166.
Фосфорноватистокислыя соли 145.
Фосфорныя спички 145.
Фосфоръ 132.
 — красный 148.
Фрѣде, реактивъ — 180.
Фтористоводородная кислота 94.
Фтористый кремній 94.
Фукусинъ 355.
Характеристическія свойства металлическихъ ядовъ 429.
Хинидинъ 231, 235.
 — отличие отъ аконитина 269.
 — — — атропина 261.
 — — — кодеина 306.
 — — — морфина 300.
 — — — папаверина и тебаина 312.
 — — — физостигмина 288.
Хининъ 234, 235.
 — мышьяковисто-и мышьяковоокислый.
 — отличие отъ атропина (гіосциаммина) 261.
 — — — берберина 247.
 — — — бруццина 238.
 — — — вератрина 277.
 — — — кодеина 306.
 — — — копина и никотина 334.
 — — — морфина 300.
 — — — хинидина и цинхонина 238.
 — — — зметина 248.
 — пренятствують ли онъ реакціи на стрихнинъ 213, 238.
Хинная корка (алкалоиды) 231.
Хиноидинъ 239.
Хлораль-гидратъ 53.
Хлористая платина, какъ реактивъ на алкалоиды 171.
Хлористый аммоній 35.
 — бромъ 123.
 — іодъ 123, 130.
 — свинецъ 531.
 — цинкъ 567, 575.
Хлористыя соединенія 117.
Хлорная вода 114, 116.
 — лавезъ 114, 117.
Хлорповатокислосое кали 618.
Хлоразогеноватый ангидридъ 96.
Хлороформъ 50 и 51.
Хлоръ 113.
 — выхвѣтъ съ бромомъ 121.

- Хлоръ въсѣтъ съ йодомъ 428.
Хлѣбъ, изслѣдованіе на квасцы 602.
— мѣдный купоросъ 532.
Хмѣль (горькое вещество), отличіе отъ ни-
критоксинна 374.
Хризаминная кислота 660.
Хризофановая кислота, отличіе отъ ни-
критовой кислоты 659.
Хромовая желтая краска 599.
— красная 598.
— оранжевая 590.
— кислота 593, 598.
Хромъ 593 и сл.
— отличіе отъ другихъ металловъ 598.
Цафферъ 376.
Цезій 624.
Цинковая жезъ для крошки 568.
Цинковый цвѣтъ 574.
Цинковыя бѣлыя 574.
Цинкъ 567 и сл.
— въ продажномъ оловѣ 495.
— йодистый 434, 567.
— какъ реактивъ 23.
— металлическій 568, 574.
— окись 568, 574.
— — основная вазерьяновокислая, сѣр-
нокислая, углекислая, уксуснокислая 574.
— хлорокись 575.
— отличіе отъ глинозема 602.
— — — кобальта и никкеля 577.
— — — хрома 597.
— сплавы 568.
— хлористый 567, 575.
Циноглоссинъ (прим.) 230.
Цинхонидинъ 238.
Цинхонинъ 234, 236.
— отличіе отъ аконитина 269.
— — — атропина 264.
— — — борберина 247.
— — — кодеина 306.
— — — морфина 300.
— — — тебанина и папаверина 342.
— — — физостигмина 288.
— препятствуетъ-ли онъ пробѣ на стрих-
нинъ 243.
Цитварное сѣмя 378.
Цитизинъ (прим.) 288.
Ціанинъ 355.
Ціанистая мѣдь въ водкѣ
— ртуть 83, 87, 90.
Ціанистое золото 83, 87, 90.
— серебро 83, 87, 90.
Ціанистый водородъ 75.
— калий 75, 83, 87, 89.
Ціанистый калий въсѣтъ съ кровью, солими 84.
— натрій 83.
— цианъ 75, 83, 87, 90.
Ціанистыя двойныя соединенія 73, 83.
Ціанъ 74.
Черешковій кобальтъ 466.
Черпна 382.
— зеленая (прим.) 544.
— симпатическія 577.
— синія 91.
— для жѣтокъ бѣлыя 548.
Чайбуха (алкалоиды) 200.
Чилийская селитра 618.
Цафранъ 393.
Швейнфуртская зелень 429, 470.
Шмалъта 472, 576.
Шпанскія мушкетеры, летучее вещество 380.
— надкрылья 391.
Щавелевая кислота 652.
— въ чернилахъ 632.
— отличіе отъ лимонной и виннокислотной
кислоты 633.
Щелочи кислая углекислая 628.
— кремникоислая 618, 628.
— свободныя и бѣлыя 626.
— углекислая 627.
Щелочныя земли 609.
Бѣлая известь 626.
Бѣлый амміакъ 33, 42.
— баритъ 615.
Бѣдое кали и бѣлый натръ 626.
Эзеринъ 284.
Экболитъ 405.
Элавлъ хлористый 52.
Элатеринъ 395, 397.
Эметинъ 247.
— отличіе отъ атропина (гіосципина) 264.
— — — брѣдина, вератрина, стрих-
нина и хинина 248.
— — — кокаина и никотина 334.
— — — морфина 300.
— — — наркотина 303.
Эрготинъ 403.
Эрдмановскій реактивъ на алкалоиды (прим.)
179.
Эриколинъ 399.
Эфирныя масла 49, 62.
Эфиръ 54, 57.
— Арановъ 52.
— какъ реактивъ 48.
— уксусный 54, 59.
Яды въ организмѣ 5.
Яловая смола 396.
Ямадинъ (прим.) 245.