СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКОЕ

ОТКРЫТІЕ ЯДОВЪ

ВЪ

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

Д-ра Георга Драгендорфа,

ординарнаго профессора фармаціи въ дерптскомъ университетѣ.

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

ПЕРЕВЕЛИ

М. Капустинъ и Н. Ментинъ.

Съ рисунками въ текстѣ.

Ас. 42, 283.

(ИЗДАНІЕ ГЛАВНАГО ВОЕННО-МЕДИЦИНСКАГО УПРАВЛЕНІЯ)

BIBLIOTH. ACADEM. DORPAT.

САНКТПЕТЕРБУРГЪ.

ВЪ ТИПОГРАФІИ ЯКОВА ТРЕЯ,

Разъѣзжая, № 51.

1875.

И. Ментинымъ переведены слѣдующіе параграфы: съ § 290 по § 336 и съ §-362 по § 487 включительно; остальной переводъ сдѣланъ *М. Капустинымъ*.

Казанск... 7169

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Во многихъ государствахъ, также какъ и въ Россіи, законъ возлагаетъ производство химическихъ изслѣдованій, имѣющихъ цѣлію 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 преиму-

*

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 какого-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 соотвѣтственныхъ вопросовъ и только облегчать ему выборъ способа и самое слѣдованіе избранному пути. Я желалъ бы, чтобы именно въ послѣднемъ смыслѣ понимаемы были приводимыя мною указанія на источники.

Особенное вниманіе я обращалъ на то обстоятельство, чтобы облегчить эксперту-химику пользованіе получаемыми имъ результатами и указать вообще, насколько далеко должны простираться 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 выхожденіе за предѣлы своей компетентности, которое дозволитъ себѣ химикъ, можетъ быть предметомъ нападокъ, въ виду которыхъ могутъ быть заподозрѣны и лишены довѣрія и спеціяльные 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

токсикологіи извѣстными. Я намѣренно избѣгалъ всякихъ теоретическихъ разъясненій. Точно также я считалъ возможнымъ ожидать со стороны читателей удовлетворительнаго знакомства съ основными понятіями и манипуляціями качественнаго и количественнаго химическаго анализа. Поэтому меньшее вниманіе обращено было мною на способы, служащіе для распознаванія какого-либо чистаго вещества, чѣмъ на способы, имѣющіе цѣлію 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 объэктѣ, но остонавливался 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, Виля 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 физіологическіе 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 физіологическихъ 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 немногое. 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 бо́льшее значеніе отдѣленію ядовъ другъ отъ друга путемъ изолированія, и потому я старался найти такой ходъ анализа, который дозволяетъ доказать присутствіе или отсутствіе возможно бо́льшаго 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.

ОГЛАВЛЕНІЕ.

	§§	Стр.
Введеніе		1
I. Общія правила		—
Цѣль судебно-химическихъ изслѣдованій	1.	—
Объэкты ихъ	2.	—
Доставка и сохраненіе ихъ	3.	—
Свидѣтели при производствѣ изслѣдованія	4.	2
Протоколъ и corpus delicti	5.	3
Переизслѣдованіе	6.	4
Объэкты при изслѣдованіи труповъ	7.	—
Правила при изслѣдованіи вырытыхъ труповъ	8.	5
Дѣленіе объэкта для различныхъ пробъ	9.	—
Можетъ-ли экспертъ требовать просмотра актовъ?	10.	6
Вопросы, на которые можетъ отвѣчать экспертъ	11.	7
Значеніе судебно-химическаго анализа для судебной власти	12.	8
Способы изслѣдованія на яды	13.	11
Основанія для выбора способовъ	14.	—
II. Реактивы		17
Испытаніе важнѣйш. изъ нихъ	15.	—
Фильтровальная бумага	16.	24
Спеціяльная часть		25
A. *Предварительныя пробы*		—
Описаніе ихъ	17.	—
Примѣненіе ихъ	18.	32
Какія вещества можно имѣть въ виду по результату ихъ?	19.	33
B. *Способы для отдѣленія и открытія отдѣльныхъ ядовъ*		—
Предварительныя замѣчанія		—
Порядокъ, въ которомъ должно происходить изслѣдованіе на различные яды	20.	—
I. Яды, которые могутъ быть отдѣлены перегонкой изслѣдуемаго объэкта		34
Общія замѣчанія		—
Перечисленіе относящихся сюда веществъ	21.	—
Подраздѣленія	22.	35
a) *Вещества, перегоняемыя изъ щелочныхъ жидкостей*		—
Амміякъ		—
Общія замѣчанія	23.	—
Опредѣленіе свободнаго амміяка	24.	37
Опредѣленіе связаннаго амміяка	25.	39
Corpus delicti	26.	40
Отравленіе газообразнымъ амміякомъ	27.	—
Препараты амміяка	28.	42
Летучія амидистыя вещества		43
Опредѣленіе и т. д.	29.	—
b) *Летучія тѣла, которыя лучше отгоняются изъ подкисленныхъ смѣсей*		44
Отдѣленіе	30.	—
Схема для различенія относящихся сюда ядовъ	31.	45
Anaesthetica, алкоголь, эѳирныя масла и т. д.		49
Общія замѣчанія		—
Отдѣленіе	32.	—
Хлороформъ и т. д.		50
Опредѣленіе	33.	—
Свойства и открытіе въ крови	34.	—
Хлористый элаилъ, Арановъ эѳиръ, хлорист. этилиденъ	35.	52
Хлоралъ-гидратъ	36.	53
Алкоголь, эѳиръ, уксусный эѳиръ, сѣрнистый углеродъ, бензинъ и т. д.		54
Открытіе	37.	—
Corpus delicti	38.	57
Свойства алкоголя и эѳира	39.	—
Количественное опредѣленіе	40.	58
Концентрація введеннаго въ тѣло алкоголя	41.	—
Бензинъ, петролевый эѳиръ, уксусный эѳиръ, сѣрнистый углеродъ	42.	—
Посторонніе вещества спиртныхъ жидкостей	43.	59
Сивушное масло	44.	60
Метиловый алкоголь		61
Какъ примѣсь къ винному спирту	45.	—
Эѳирныя масла		62
Открытіе	46.	—
Растенія съ эѳирными маслами	47.	63
Камфора	48.	64
Прибавленіе I: жирныя масла.		—
Отдѣленіе	49.	—
Прибавленіе II: нитроглицеринъ		65
Общія замѣчанія	50.	66
Дѣйствіе	51.	—

	§§	Стр.
Отдѣленіе	52.	66
Распознаваніе	53.	—
Гдѣ онъ долженъ быть отыскиваемъ?	54.	67
Нитробензинъ		—
Свойства	55.	—
Дѣйствіе и т. д.	56.	—
Всасываніе	57.	68
Открытіе	58.	69
Реакціи	59.	—
Отличіе отъ масла горькихъ миндалей	60.	70
Нитробензинъ въ водкѣ	61.	—
Фениловая кислота и креозотъ		71
Общія замѣчанія	62.	—
Отдѣленіе изъ смѣсей.	63.	72
Свойства	64.	73
Креозотъ	65.	74
Ядовитыя ціанистыя соединенія. Синильная кислота.		—
Общія замѣчанія	66.	—
Синильная кислота	67.	75
Дѣйствіе и т. д.	68.	77
Открытіе въ смѣсяхъ	69.	79
Реакціи синильной кислоты	70.	80
Открытіе ціанистыхъ металловъ и т. д.	71.	83
Открытіе ихъ въ присутствіи кровяной соли	72.	84
Неядовитыя двойныя ціанистыя соединенія	73.	86
Ядовитые ціанистые металлы	74.	87
Aqua amygdalarum etc.	75.	88
Corpus delicti	76.	—
Количественное опредѣленіе синильной кислоты и т. д.	77.	—
Ціанистыя соединенія (свойства)	78.	89
Роданистыя соединенія (дѣйствіе)	79.	92
Открытіе ихъ	80.	93
Роданистый калій	81.	—
Роданистый аллилъ	82.	—
Отдѣленіе его	83.	94
Свойства его.	84.	—
Прибавленіе:		
Соляная кислота и т. д.	85.	—
Фтористоводородная кислота и фтористый кремній		—
Фтористоводородная кислота	86.	—
Фтористый кремній.	87.	95
Окись азота.		—
Общія замѣчанія.	88.	—
Углекислота и окись углерода		96
Общія замѣчанія	89.	—
Углекислота	90.	—
Открытіе ея въ крови	91.	98
Свойства	92.	99
Открытіе и количественное опредѣленіе въ воздухѣ	93.	—
Окись углерода	94.	103
Открытіе ея въ крови	95.	104
Открытіе въ воздухѣ	96.	106
Свойства	97.	107
Количественное опредѣленіе	98.	—
Сѣроводородъ		108
Общія замѣчанія	99.	—
Дѣйствіе	100.	—
Открытіе въ крови	101.	109
Открытіе въ воздухѣ	102.	—
Свойства	103.	—
Количественное опредѣленіе	104.	110
Сѣрнистая кислота.		111
Общія замѣчанія.	105.	—
Дѣйствіе	106.	112
Свойства	107.	—
Открытіе въ воздухѣ	108.	—
Соли	109.	113
Яды изъ группы галоидовъ		—
Общія замѣчанія		—
Дѣйствіе и отдѣленіе	110.	—
Хлоръ		—
Общія замѣчанія	111.	—
Дѣйствіе	112.	114
Открытіе въ смѣсяхъ	113.	115
Открытіе въ воздухѣ	114.	116
Свойства	115.	—
Хлорная вода, хлорная известь и т. д.	116.	—
Бромъ		117
Общія замѣчанія.	117.	—
Всасываніе	118.	118
Открытіе въ смѣсяхъ	119.	119
Реакціи	120.	—
Corpus delicti	121.	120
Количественное опредѣленіе	122.	—
Бромистыя соединенія	123.	122
Свойства брома и т. д.	124.	—
Іодъ		123
Общія замѣчанія.	125.	—
Дѣйствіе	126.	—
Представляетъ ли онъ нормальн. составн. часть тѣла?	127.	125
Открытіе въ смѣсяхъ	128.	125
Реакціи	129.	127
Открытіе вмѣстѣ съ бромомъ и т. д.	130.	128
Corpus delicti	131.	—
Количественное опредѣленіе	132.	—
Іодистыя соединенія.	133.	129
Іодныя пятна.	134.	—
Іодистыя соедин. (свойства)	135.	130
Фосфоръ.		132
Общія замѣчанія	136.	—
Дѣйствіе	137.	—
Всасываніе	138.	133
Гдѣ должно его отыскивать?	139.	134
Хроническое отравленіе фосфоромъ	140.	—
Необходимость возможно скорѣе производить изслѣдов.	141.	—

	§§	Стр.
Противостоитъ ли фосфоръ гніенію?	142.	135
Выдѣленіе изъ смѣсей	143.	—
Corpus delicti	144.	143
Реакціи	145.	—
Количественное опредѣленіе	146.	144
Въ какой формѣ онъ попалъ въ изслѣдуемый объектъ?	147.	145
Мышьякъ въ фосфорѣ	148.	—
Фосфористая и фосфорноватистая кислоты	149.	—
Свойства фосфора	150.	146
II. Алкалоиды и органическіе яды, которые могутъ быть извлекаемы взбалтываніемъ съ растворяющими жидкостями		148
Общія замѣчанія		—
Химическій характеръ.	151.	—
Дѣйствіе	152.	—
Всасываніе	153.	149
Прочность	154.	150
Алкалоиды, какъ составная часть растеній	155.	—
Открытіе	156.	151
Химическія свойства	157.	—
Отдѣлительные способы	158.	152
Реакціи группы и т. д.	159.	163
Реакціи глюкозидныхъ веществъ.	160.	187
Общій ходъ анализа для открытія алкалоидовъ	161.	—
Corpus delicti	162.	199
Количествен. опредѣленіе	163.	200
Характеристическія свойства важнѣйшихъ алкалоидныхъ веществъ		—
Алкалоиды чембухи		—
Стрихнинъ и бруцинъ		—
Общія замѣчанія	164.	—
Дѣйствіе.	165.	201
Отдѣленіе стрихнина изъ смѣсей.	166.	204
Способъ Янсена	167.	—
Способъ Грэма-Гофманна	168.	205
Остальные способы	169.	206
Реакціи стрихнина.	170.	—
Прочность его	171.	216
Соли стрихнина	172.	—
Свойства бруцина	173.	—
Стрихнинъ и бруцинъ вмѣстѣ.	174.	222
Раздѣленіе ихъ.	175.	223
Количествен. опредѣленіе	176.	—
Кураринъ.		224
Общія замѣчанія	177.	—
Отдѣленіе изъ смѣсей.	178.	—
Свойства	179.	227
Алкалоиды хининой корки:		
Хининъ, хинидинъ и цинхонинъ		231
Общія замѣчанія	180.	234
Отдѣленіе изъ смѣсей.	181.	232
Свойства хинина	182.	233
Сѣрнокислый хининъ	183.	235
Хинидинъ	184.	—
Цинхонинъ	185.	236
Отдѣленіе алкалоидовъ хины отъ стрихнина и бруцина	186.	238
Прочность	187.	—
Цинхонидинъ	188.	—
Хинондинъ	189.	239
Коффеинъ и теобромінъ		239
Общія замѣчанія	190.	—
Химическій характеръ и отдѣленіе изъ смѣсей	191.	240
Свойства коффеина	192.	241
Свойства теобромина	193.	242
Пиперинъ и кубебинъ		243
Общія замѣчанія	194.	—
Пиперинъ	195.	—
Кубебинъ	196.	245
Берберинъ		—
Общія замѣчанія	197.	—
Отдѣленіе изъ смѣсей.	198.	—
Свойства	199.	246
Отдѣленіе отъ ранѣе описанныхъ алкалоидовъ.	200.	247
Эметинъ		—
Общія замѣчанія	201.	—
Отдѣленіе изъ смѣсей	202.	—
Свойства	203.	248
Атропинъ и гіосціаминъ.		252
Общія замѣчанія	204.	—
Дѣйствіе атропина.	205.	—
Отдѣленіе его изъ смѣсей	206.	254
Прочность его	207.	256
Свойства атропина.	208.	—
Отсутствіе отличительныхъ признаковъ отъ гіосціамина	209.	259
Количественное опредѣленіе атропина	210.	—
Отличіе и отдѣленіе отъ ранѣе описанныхъ алкалоидовъ	211.	261
Атропинъ и гіосціаминъ въ частяхъ растеній.	212.	—
Гіосціаминъ.	213.	262
Аконитинъ.		263
Общія замѣчанія	214.	—
Дѣйствіе.	215.	264
Отдѣленіе изъ смѣсей.	216.	266
Свойства	217.	—
Отдѣленіе и отличіе отъ ранѣе описанныхъ алкалоидовъ	218.	269
Вератринъ.		274
Общія замѣчанія	219.	—
Дѣйствіе.	220.	—
Отдѣленіе изъ смѣсей.	221.	275
Свойства	222.	—

	§§	Стр.
Отдѣленіе и отличіе отъ ранѣе описанныхъ алкалоидовъ	223.	277
Физостигминъ		284
Общія замѣчанія	224.	—
Свойства и отдѣленіе	225.	286
Распознаваніе	226.	—
Отдѣленіе и отличіе отъ другихъ алкалоидовъ	227.	288
Алкалоиды опія: морфинъ, наркотинъ, кодеинъ, папаверинъ, тебаинъ, нарцеинъ		289
Общія замѣчанія	228.	—
Дѣйствіе	229.	290
Прочность	230.	291
Отдѣленіе изъ смѣсей	231.	—
Отдѣленіе морфина	232.	292
Отдѣленіе прочихъ алкалоидовъ опія	233.	294
Наркотинъ, кодеинъ, тебаинъ, папаверинъ	234.	295
Свойства морфина	235.	—
Отдѣленіе его отъ другихъ алкалоидовъ	236.	300
Свойства наркотина	237.	301
Отдѣленіе его отъ другихъ алкалоидовъ	238.	303
Свойства кодеина	239.	—
Отдѣленіе его отъ другихъ алкалоидовъ	240.	306
Свойства тебаина	241.	—
Свойства папаверина	242.	311
Отдѣленіе его отъ другихъ алкалоидовъ	243.	312
Нарцеинъ	244.	314
Отдѣленіе его отъ другихъ алкалоидовъ	245.	316
Рёадинъ	246.	317
Отравленіе опіемъ	247.	318
Отравленіе маковыми головками	248.	319
Количественное опредѣленіе алкалоидовъ опія	249.	320
Дельфининъ		322
Общія замѣчанія	250.	—
Никотинъ, коніинъ и другіе летучіе алкалоиды		—
Общія замѣчанія	251.	—
Дѣйствіе	252.	324
Отдѣленіе изъ смѣсей	253.	—
Распознаваніе	254.	326
Свойства никотина	255.	—
Прочность его	256.	328
Свойства коніина	257.	—
Конидринъ, метилконіинъ, этилконіинъ и т. д.	258.	333
Плоды омѣга и т. д.	259.	—
Отдѣленіе никотина и коніина отъ другихъ алкалоидовъ	260.	334
Лобеліинъ	261.	—
Спартеинъ	262.	336
Триметиламинъ	263.	—
Летучій амидъ изъ спорыньи	264.	337
Летучій амидъ бѣлены	265.	—
Саррацининъ	266.	—
Меркуріялинъ	267.	—
Алкалоидъ capsici annui	268.	—
Анилинъ	269.	338
Дѣйствіе и т. д.	270.	339
Отдѣленіе	271.	340
Свойства	272.	341
Въ какой формѣ употребляется?	273.	342
Corpus delicti	274.	345
Кольхицинъ		—
Общія замѣчанія	275.	—
Химическій характеръ	276.	346
Отдѣленіе изъ смѣсей	277.	—
Свойства	278.	347
Отдѣленіе отъ другихъ алкалоидовъ	279.	349
Соланинъ		—
Общія замѣчанія	280.	—
Химическій характеръ	281.	350
Отдѣленіе изъ смѣсей	282.	352
Свойства	283.	354
Соланидинъ	284.	353
Прибавленіе.		
Объ анилиновыхъ краскахъ	285.	—
Дѣйствіе	286.	355
Свойства	287.	356
Отдѣленіе	288.	357
Отношеніе къ реактивамъ	289.	361
Характеристическія свойства важнѣйшихъ безазотистыхъ ядовъ этой группы		362
Дигиталинъ, дигиталеинъ и другіе сердечные яды		—
Общія замѣчанія	290.	—
Химическій характеръ	291.	—
Дѣйствіе	292.	363
Различные сорта дигиталина въ торговлѣ	293.	—
Отдѣленіе изъ смѣсей	294.	364
Свойства и реакціи	295.	365
Физіологическія реакціи	296.	366
Конвалламаринъ	297.	—
Геллеборинъ	298.	368
Сапонинъ	299.	—
Сенегинъ	300.	372
Смиляцинъ	301.	—
Граціолинъ	302.	373
Пикротоксинъ		374
Нахожденіе	303.	—
Дѣйствіе	304.	—
Открытіе	305.	—
Отличіе отъ другихъ веществъ	306.	377
Свойства	307.	—
Открытіе въ трупѣ	308.	378

	§§	Стр.
Сантонинъ		378
Нахожденіе и т. д.	309.	—
Свойства	310.	379
Отдѣленіе	311.	—
Кантаридинъ		380
Нахожденіе	312.	—
Дѣйствіе	313.	381
Химическій характеръ	314.	382
Нечувствительность къ нему нѣкоторыхъ животныхъ	315.	383
Отдѣленіе	316.	384
Свойства	317.	389
Corpus delicti	318.	390
Количественное опредѣленіе	319.	—
Спиртная настойка шпанскихъ мушекъ	320.	—
Порошокъ шпанскихъ мушекъ	321.	391
Какъ попалъ кантаридинъ въ объектъ?	322.	—
Смѣшеніе	323.	—
Летучее вещество шпанскихъ мушекъ	324.	392
Проносныя и смолистыя вещества		393
Общія замѣчанія	325.	—
Сабуръ, мирра, смола ялапы, agaricum laricis, колоквинта и т. д.	326.	—
Отдѣленіе изъ трупа	327.	396
Ялапинъ, конвольвулинъ и т. д.	328.	—
Прибавленіе I.		
Горькія вещества, подмѣшиваемыя къ пиву		397
Общія замѣчанія	329.	—
Открытіе	330.	398
Результаты употребленныхъ способовъ	331.	400
Схема хода изслѣдованія	332.	—
Прибавленіе II.		
Рожки		403
Общія замѣчанія	333.	—
Открытіе въ хлѣбѣ по выдѣленію триметиламина	334.	—
Открытіе по способу Якоби	335.	—
Примѣсь въ мукѣ сѣмянъ rhinanthus etc.	336.	406
III. Яды изъ класса тяжелыхъ металловъ		408
Общія замѣчанія		—
Дѣйствіе	337.	—
Отдѣленіе	338.	409
Разрушеніе органическихъ примѣсей		410
Способы	339.	—
Выдѣленіе изъ раствора		423
Общія замѣчанія	340.	—
Осажденіе сѣроводородомъ изъ соляно-кислаго раствора	341.	424
Осажденіе сѣроводородомъ изъ уксусно-кислаго раствора	342.	427
Осажденіе сѣрнистымъ аммоніемъ	343.	428
Прибавленіе: осажденіе барита.		
Характеристическія свойства отдѣльныхъ, принадлежащихъ къ этой группѣ, ядовитыхъ металловъ и ихъ соединеній		429
Мышьякъ		—
Общія замѣчанія	344.	—
Всасываніе	345.	430
Припадки отравленія мышьякомъ	346.	431
Мумифицированіе труповъ при отравленіи мышьякомъ	347.	433
Рвота при отравленіи мышьякомъ	348.	—
Какія части тѣла должно изслѣдовать на мышьякъ?	349.	434
Какія возможны ошибки	350.	—
Случайн. нахожденіе мышьяка въ вырытыхъ трупахъ	351.	436
Былъ-ли найденный мышьякъ причиной смерти?	352.	437
Пребываніе въ помѣщеніяхъ, окрашенныхъ красками, содержащими мышьякъ	353.	—
Отдѣленіе мышьяка изъ смѣсей съ органическими веществами	354.	439
Осажденіе сѣроводородомъ	355.	440
Предварительное возстановленіе мышьяковой кислоты	356.	—
Обработка сѣрнист. осадка	357.	441
Способы открытія мышьяка	358.	444
Распознаваніе мышьяковаго зеркала	359.	462
Препараты мышьяка (свойства)	360.	466
Количественное опредѣленіе мышьяка	361.	—
Сюрьма		475
Общія понятія	362.	—
Важнѣйшіе препараты	363.	476
Дѣйствіе ихъ	364.	—
Всасываніе	365.	477
Какъ попала сюрьма въ объектъ?	366.	478
Сюрьма въ вырытыхъ трупахъ	367.	—
Обработка органическихъ примѣсей	368.	—
Осажденіе сѣроводородомъ	369.	—
Испытаніе въ Маршевомъ аппаратѣ	370.	480
Важнѣйшія реакціи сюрьмы	371.	481
Corpus delicti	372.	484

	§§	Стр.
Препараты сюрьмы (свойства)	373.	484
Количественное опредѣленіе сюрьмы	374.	488
Олово		489
Общія понятія	375.	—
Дѣйствіе	376.	—
Выдѣленіе изъ органическихъ смѣсей	377.	490
Реакціи	378.	492
Препараты олова (свойства)	379.	494
Количественное опредѣленіе	380.	496
Золото		—
Общія понятія	381.	—
Дѣйствіе	382.	497
Разрушеніе органическихъ примѣсей	383.	498
Осажденіе сѣроводородомъ	384.	—
Количествен. опредѣленіе	385.	499
Изслѣдованіе жидкостей, употребляемыхъ для гальваническаго золоченія	386.	500
Соединенія платины	387.	—
Ртуть		501
Общія понятія	388.	—
Важнѣйшіе препараты	389.	—
Дѣйствіе ихъ	390.	—
Въ какихъ частяхъ трупа должно отыскивать ртуть?	391.	507
Ртуть въ вырытыхъ трупахъ	392.	—
Разрушеніе органическихъ веществъ	393.	—
Осажденіе сѣроводородомъ	394.	508
Реакціи ртути	395.	509
Электролитическое отдѣленіе ртути	396.	512
Въ какой формѣ ртуть попала въ объектъ?	397.	—
Препараты ртути (свойства)	398.	513
Количественное опредѣленіе ртути	399.	512
Отдѣленіе отъ мышьяка сюрьмы, олова и золота	400.	518
Серебро		—
Общія понятія	401.	—
Дѣйствіе	402.	519
Измѣненія, находимыя при вскрытіи отравленныхъ	403.	—
Пятна отъ лписа	404.	520
Окрашиваніе волосъ серебромъ	405.	—
Разрушеніе органическихъ примѣсей	406.	521
Осажденіе сѣроводородомъ	407.	523
Реакціи серебра	408.	—
Какъ попало серебро въ объектъ?	409.	525
Препараты серебра	410.	—
Количествен. опредѣленіе	411.	526
Свинецъ		526
Общія понятія	412.	—
Нахожденіе	413.	531
Дѣйствіе	414.	—
Всасываніе	415.	532
Явленія при вскрытіи отравленныхъ	416.	—
Разрушеніе органическихъ примѣсей	417.	533
Осажденіе сѣроводородомъ	418.	534
Реакціи свинца	419.	535
Corpus delicti	420.	536
Способъ Гуссерова	421.	—
Опредѣленіе свинца въ водѣ, протекающей по свинцовымъ трубамъ	422.	537
Свинцовая глазурь	423.	538
Свинецъ въ винѣ	424.	—
Въ какой формѣ попалъ свинецъ въ объэтъ?	425.	—
Свинецъ въ вырытыхъ трупахъ	426.	539
Свинцовые препараты (свойства)	427.	540
Количественное опредѣленіе	428.	542
Мѣдь		543
Общія замѣчанія	429.	—
Нахожденіе	430.	—
Всасываніе	431.	547
Признаки отравленія	432.	548
Разрушеніе органическихъ примѣсей	433.	549
Осажденіе сѣроводородомъ	434.	—
Реакціи мѣди	435.	—
Открытіе въ золѣ	436.	551
Открытіе въ хлѣбѣ и пищевыхъ веществахъ	437.	552
Открытіе въ водкѣ	438.	553
Примѣсь мѣди къ реактивамъ	439.	—
Мѣдь, какъ нормальная составная часть животнаго тѣла	440.	—
Мѣдь въ вырытыхъ трупахъ	441.	—
Corpus delicti	442.	—
Мѣдные препараты (свойства)	443.	—
Отдѣленіе отъ другихъ металловъ	444.	557
Количественное опредѣленіе	445.	—
Висмутъ		559
Общія замѣчанія	446.	—
Дѣйствіе	447.	560
Разрушеніе органическихъ примѣсей	448.	561
Осажденіе сѣроводородомъ	449.	—
Реакціи висмута	450.	562
Отдѣленіе отъ другихъ металловъ	451.	563
Corpus delicti	452.	—
Количественное опредѣленіе	453.	564

	§§	Стр.
Кадмій		564
Общія замѣчанія	454.	—
Разрушеніе органическихъ примѣсей	455.	—
Осажденіе сѣроводородомъ	456.	565
Реакціи кадмія	457.	—
Corpus delicti	458.	566
Отдѣленіе отъ другихъ металловъ	459.	—
Количественное опредѣленіе	460.	567
Цинкъ		—
Общія замѣчанія	461.	—
Дѣйствіе	462.	568
Химическій характеръ	463.	569
Разрушеніе органическихъ примѣсей	464.	570
Осажденіе сѣроводородомъ	465.	—
Реакціи цинка	466.	571
Каучукъ съ окисью цинка	467.	573
Corpus delicti	468.	—
Нахожденіе цинка въ растеніяхъ	469.	—
Цинковые препараты (свойства)	470.	574
Количественное опредѣленіе	471.	575
Никкель и кобальтъ		576
Общія замѣчанія	472.	—
Дѣйствія	473.	577
Разрушеніе органическихъ примѣсей	474.	—
Осажденіе сѣроводородомъ	475.	—
Реакціи никкеля и кобальта	476.	578
Отличіе отъ мѣди и т. д.	477.	581
Количествен. опредѣленіе	478.	582
Желѣзо		—
Общія замѣчанія	479.	—
Признаки при отравленіяхъ препаратами желѣза	480.	583
Было ли въ данномъ случаѣ отравленіе желѣзомъ или же оно попало въ объэктъ случайно?	481.	584
Отличіе желѣза отъ мѣди, никкеля, кобальта и т. д.	482.	585
Разрушеніе органическихъ примѣсей	483.	—
Осажденіе сѣроводородомъ	484.	—
Реакціи желѣза	485.	585
Препараты желѣза (свойства)	486.	588
Количествен. опредѣленіе	487.	590
Марганецъ		591
Общія замѣчанія	488.	—
Марганецъ, какъ нормальная составная часть животнаго тѣла	489.	—
Разрушеніе органическихъ примѣсей	490.	592
Реакціи марганца	491.	593
Препараты марганца (свойства)	492.	—
Количественное опредѣленіе	493.	594
Хромъ		595
Общія замѣчанія	494.	—
Дѣйствіе	495.	—
Разрушеніе органическихъ примѣсей	496.	596
Осажденіе сѣроводородомъ	497.	—
Реакціи хрома	498.	597
Препараты хрома (свойства)	499.	598
Количественное опредѣленіе	500.	599
Соединенія урана	501.	—
Прибавленіе I:		
Аллюминій		600
Общія замѣчанія	502.	—
Дѣйствіе	503.	—
Разрушеніе органическихъ примѣсей	504.	601
Осажденіе глинозёма	505.	—
Опредѣленіе посредствомъ сжиганія	506.	—
Открытіе квасцовъ въ хлѣбѣ	507.	602
Глинозёмъ не есть нормальная составная часть тѣла	508.	604
Количественное опредѣленіе	509.	—
Препараты аллюминія (свойства)	510.	606
Corpus delicti	511.	607
Прибавленіе II.		
Таллій		—
Дѣйствіе	512.	—
Окрытіе	513.	608
IV. Яды, обыкновенно открываемые въ водной вытяжкѣ объэкта изслѣдованія.		—
Общія замѣчанія	514.	—
А. Яды изъ класса щелочныхъ земель и щелочей		609
Дѣйствіе	515.	—
Открытіе	516.	—
Барій		—
Общія замѣчанія	517.	—
Дѣйствіе	518.	—
Разрушеніе органическихъ примѣсей	519.	611
Реакціи	520.	612
Corpus delicti	521.	614
Отличіе отъ стронція	522.	—
Отличіе отъ кальція	523.	614
Препараты барія	524.	615
Количественное опредѣленіе	525.	—
Ядовитыя соединенія щелочей и кальція		616
Общія замѣчанія	526.	—
Признаки отравленія селитрой и хлорноватокислымъ кали	527.	617

	§§	Стр.
Свойства этихъ солей.	528.	618
Припадки отравленія щелочами и ихъ углекислыми солями.	529.	619
Открытіе ихъ	530.	—
Реакціи калія	531.	620
Количеств. опредѣленіе	532.	621
Corpus delicti	533.	—
Рубидій и цезій.	534.	—
Реакціи натрія.	535.	—
Открытіе и количественное опредѣленіе его	536.	622
Литій	537.	623
Опредѣленіе свободной щелочи въ смѣсяхъ.	538.	—
Ѣдкая известь	539.	624
Количественное опредѣленіе извести	540.	—
Открытіе свободной извести	541.	625
Ошибки при отравленіяхъ кали, натромъ и т. д.	542.	—
Свойства гидратовъ щелочей и ѣдкой извести.	543.	626
Открытіе углек. щелочей	544.	627
Свойства ихъ	545.	—
Кислыя углекислыя соли щелочей	546.	628
Основныя кремнекислыя соли ихъ.	547.	—
Сѣрнистыя соединенія щелочей и щелочныхъземель	548.	—
В. *Кислоты*		629
Общія замѣчанія о дѣйствіи и открытіи	549.	—
Минеральныя кислоты.	550.	630
Сѣрная, азотная и соляная кислоты		—
Дѣйствіе и т. д.	551.	—
Всасываніе и т. д.	552.	631
Открытіе связанныхъ кисл.	553.	623
Открытіе только свободныхъ кислотъ	554.	—
Свойства сѣрной кислоты.	555.	634
Индиго-сѣрная кислота	556.	635
Количественное опредѣленіе сѣрной кислоты	557.	636
Количеств. опредѣленіе свободной сѣрной кислоты	558.	—
Corpus delicti	559.	637
Свойства азотной кислоты	560.	—
Открытіе ея.	561.	—
Реакціи ея	562.	—
Количеств. опредѣленіе ея	563.	640
Количеств. опредѣленіе свободной азотной кислоты	564.	—
Corpus delicti	565.	—
Пятна отъ азотной кислоты	566.	—
Открытіе соляной кислоты	567.	641
Реакціи ея	568.	642
Количеств. опредѣленіе ея	569.	643
Количеств. опредѣленіе свободной солян. кислоты	570.	—
Фосфорная кислота		—
Общія замѣчанія	571.	—
Открытіе и количественное опредѣленіе	572.	—
Реакціи.	573.	644
Различныя видоизмѣненія фосфорной кислоты	574.	645
Уксусная кислота.		—
Дѣйствіе	575.	—
Выдѣленіе изъ смѣсей	576.	646
Реакціи.	577.	—
Опредѣленіе свободной кислоты	578.	647
Винокаменная и лимонная кислоты		—
Дѣйствіе винокаменной кислоты	579.	—
Выдѣленіе ея изъ смѣсей	580.	648
Реакціи.	581.	—
Винный камень	582.	649
Общія замѣчанія о лимонной кислотѣ	583.	650
Выдѣленіе ея изъ смѣсей	584.	—
Свойства	585.	651
Изолированіе свободной лимонной кислоты	586.	—
Щавелевая кислота		652
Общія замѣчанія	587.	—
Всасываніе	588.	—
Выдѣленіе изъ смѣсей	589.	653
Реакціи.	590.	—
Corpus delicti	591.	654
Количеств. опредѣленіе	592.	—
Мекоповая кислота		655
Общія замѣчанія	593.	—
Выдѣленіе изъ смѣсей	594.	—
Реакціи.	595.	—
Тринитрофеноловая кислота.		656
Общія замѣчанія	596.	—
Выдѣленіе изъ смѣсей	597.	657
Реакціи.	598.	658
Отличіе отъ хризофановой кислоты	599.	659
Отличіе отъ стифниновой и хризаминовой кислотъ	600.	—
Дубильныя кислоты		661
Общія замѣчанія	601.	—
Дѣйствіе	602.	—
Выдѣленіе	603.	662
Галлусовая и пирогаллусовая кислоты	604.	—
Реакціи дубильн. кислотъ	605.	663
Реакціи галлусовой кисл.	606.	664
Реакціи пирогаллусов. кисл.	607.	—

ВВЕДЕНІЕ.

I. Общія правила судебно-химическихъ изслѣдованій для открытія ядовъ.

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

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

§ 2. Объэктами подобныхъ судебно-химическихъ изслѣдованій въ большинствѣ случаевъ служатъ: пищевыя вещества и напитки, изверженія рвотою, плотныя и жидкія испражненія, 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. Всѣ предметы, назначенные для изслѣдованія, должны быть доставляемы эксперту отдѣльно, заключенными въ надле-

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

Привычка нѣкоторыхъ судебныхъ врачей сохранять подлежащія изслѣдованію части тѣла заливаніемъ ихъ спиртомъ въ большинствѣ случаевъ неумѣстна, такъ какъ съ одной стороны должно имѣть въ виду возможность отравленія самимъ алкоголемъ, а съ другой, опредѣленіе нѣкоторыхъ ядовъ (фосфоръ) затрудняется присутствіемъ спирта. Во всякомъ случаѣ нѣчто подобное должно бы предприниматься только тогда, когда при вскрытіи присутствуетъ экспертъ-химикъ [2]) и тотчасъ же производимыми, предварительными пробами убѣждается, что веществъ, 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 извержениямъ, или попало въ нихъ случайно впослѣдствіи.

§ 4. Изслѣдованіе производится въ нѣкоторыхъ странахъ однимъ экспертомъ, въ другихъ—въ присутствіи свидѣтелей [3]) (представителей медицинскаго начальства). Производство изслѣдованія должно начинать 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 вѣроятными 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-

[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]) Св. Законовъ, т. XIII, 8, ст. 1839-1854. Многіе называли подобное присутствіе излишнимъ или даже мѣшающимъ дѣлу. Я не могу раздѣлять подобнаго взгляда. Положимъ, что присутствіе посторонняго лица иногда можетъ мѣшать химику, и что расходы, возростающіе для нѣкоторыхъ государствъ, вслѣдствіе такого узаконенія, довольно значительны, но съ другой стороны оно имѣетъ и свои выгоды и соотвѣтствуетъ въ тоже время духу законодательства 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 (дигиталинъ, курариномъ, кантаридинъ, атропинъ) никакихъ химическихъ способовъ недостаточно, но необходимы такого рода физіологическіе отвѣты, которые, строго говоря, лежатъ внѣ компетентности химика.

[1]) Относительно формы протокола, требуемой въ Россіи, см. Инструкцію объ употребленіи штемпельной бумаги Министерства Внутр. Дѣлъ. 5 февраля 1862 г., лит. З.

мое corpus delicti). Форма послѣднихъ должна быть избрана такая, чтобы, по возможности, и неносвященные 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. Бо́льшею 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 объэкта. Чтобы это было возможнымъ, въ нѣкоторыхъ странахъ узаконено, чтобы при первомъ изслѣдованіи потреблялась только часть (половина) изслѣдуемаго предмета, другая же часть тщательно сохранялась до утвержденія перваго анализа. Прежде всего до раздѣленія на части, должно опредѣлить общій вѣсъ изслѣдуемаго предмета и отмѣтить его въ протоколѣ. Раздѣленіе производится тогда, когда объэктъ изслѣдованія получитъ видъ по возможности равномѣрной смѣси. Если подлежащій объэктъ содержитъ плотныя составныя части, то послѣднія 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 разлагающіяся вещества, напр. бо́льшая часть органическихъ ядовъ, то экспертъ долженъ позаботиться о томъ, чтобы половину объэкта, сохраняемую для переизслѣдованія, по возможности предохранить отъ разложенія. Это можетъ быть достигнуто, смотря по природѣ яда, или прибавленіемъ какого-нибудь безвреднаго противугнилостнаго средства (спирта), или совершеннымъ высушиваніемъ. При нахожденіи летучихъ ядовъ (синильной 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 осадокъ, получаемыхъ при химическомъ изслѣдованіи и пр.

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

a. Желудокъ и его содержимое.
b. Кишки и ихъ содержимое.
c. Печень съ желчью, селезенку, поджелудочную желѣзу.
d. Кровь. Если мочевой пузырь былъ наполненъ, то его содержимое должно быть также доставлено отдѣльно.

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

§ 8. Нерѣдко 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, бо́льшею частію стоитъ производить изслѣдованіе только на неорганическіе яды и на нѣкоторые лишь весьма стойкіе органическіе, каковы кантаридинъ, 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 общеизвѣстное правило — изслѣдовать каждый предметъ отдѣльно. Должно опредѣлить не только то, что́ былъ данъ 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 испражненій [1]) и т. д.

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

должно обращать вниманіе только на такіе яды, которые сами по себѣ или въ видѣ ближайшихъ, характеристическихъ, продуктовъ распаденія выводятся 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, кишекъ, 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 объэкты всѣ вмѣстѣ, когда можно ожидать лишь такого минимальнаго количества яда, что достовѣрное его опредѣленіе возможно только при употребленіи всего матеріяла, 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 всѣ 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 вслѣдствіе какихъ-либо ходящихъ въ народѣ слуховъ или обвиняющихъ свидѣтельскихъ показаній, то нерѣдко ими же указывается и тотъ ядъ, помощію котораго произведено покушеніе на отравленіе или самое отравленіе.

Должно, однако, помнить, что слухи и показанія несвѣдущихъ 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 эксперта. Но, конечно, вполнѣ дѣльный экспертъ всегда будетъ имѣть въ виду возможность ошибочности полученныхъ имъ предварительныхъ свѣденій. Наконецъ, необходимо, чтобы эксперту представлены были тѣ лѣкарства, которыя получалъ передъ смертью субъэктъ, считаемый отравленнымъ.

§ 11. *Вопросы*, предлагаемые эксперту при судебно-химическомъ анализѣ, должны быть формулированы, по возможности, точно, и притомъ съ самаго начала недолжно 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 неприкосновеннымъ, 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 объэктъ свободенъ отъ ядовъ или вообще вредныхъ веществъ.* Конечный выводъ судебно-химическаго изслѣдованія показываетъ 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 объэктѣ изслѣдованія. Онъ можетъ *способствовать* разрѣшенію вопроса о томъ, дѣйствительно ли найденный ядъ причинилъ смерть или могъ бы причинить ее для даннаго субъэкта. 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 различные яды въ

динъ выдѣлаются мочею неизмѣненными. Даже хлористое золото,—какъ извѣстно, вещество, легко разлагающееся,—можетъ часто при отравленіи весьма быстро быть найденнымъ въ мочѣ.

одномъ и томъ же объэктѣ, то онъ можетъ дать основаніе для рѣшенія весьма важнаго вопроса о томъ, была ли дѣйствительно смерть даннаго субъэкта 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 найденый ядъ случайно въ предметъ изслѣдованія, химикъ можетъ отвѣтить только въ нѣкоторыхъ случаяхъ, о чемъ будетъ рѣчь впослѣдствіи (вырытые трупы и т. д.). На вопросъ, не былъ ли ядъ примѣшанъ къ изслѣдуемому объэкту 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 спеціяльной; 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 припадковъ, или изъ результата судебнаго 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 побочнымъ обстоятельствамъ, или по наблюдаемымъ припадкамъ, но 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. Случаи, въ которыхъ изъ наблюдаемыхъ припадковъ болѣзни и патолого-анатомическихъ измѣненій, сопровождающихъ или обусловливающихъ 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 остальныя 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 тѣлѣ [1]). 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 противодѣйствіемъ разлагающимъ вліяніямъ живаго организма и процессамъ гніенія, происходящимъ внутри и внѣ тѣла (стрихнинъ), и если при всемъ томъ не удается 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 причиной смерти, не была найдена въ кишечномъ каналѣ трупа.

денія могутъ быть причислены къ нормальнымъ составнымъ частямъ изслѣдуемаго объэкта, 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 объэктъ [1]). Но 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 бо́льшая часть ядовъ распредѣляется въ тѣлѣ. Желаемаго результата можно достигнуть только тогда, когда, какъ это бо́льшею частію случается на практикѣ, ядъ дается или принимается въ гораздо бо́льшемъ количествѣ, чѣмъ это необходимо для умерщвленія.

6) Когда въ остаткахъ пищи, непотребленныхъ заболѣвшимъ субъэктомъ, можно доказать присутствіе яда, извѣстнымъ способомъ дѣйствія котораго нельзя вполнѣ объяснить болѣзненныхъ явленій. Такъ въ случаѣ, если смерть не наступила, отравленіе можетъ быть доказано только тогда, когда присутствіе яда или его ближайшихъ и характеристичныхъ продуктовъ распаденія 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 отравленіе можетъ 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 сопровождающія 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 объэктѣ находится ядъ и какой именно, должно изслѣдуемыя вещества подвергнуть предварительной обработкѣ, которая имѣетъ цѣлью *или совершенно разрушить, или удалить посторонніе неядовитыя составныя части объэкта, или сдѣлать ихъ безвредными для производства аналитическихъ работъ.* Въ нѣкоторыхъ случаяхъ мы можемъ удовольствоваться только *выдѣленіемъ ядовитаго вещества, не измѣняя существенно сопровождающихъ его примѣсей* (фосфоръ, синильная кислота). Во всякомъ случаѣ здѣсь имѣемъ дѣло только съ частью аналитической химіи, приложимой къ этой спеціяльной цѣли.

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

а) Когда на судебнаго 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 цѣлью значительную часть имѣющагося матеріяла. 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 судебнаго преслѣдованія преступленія или для выясне-

[1]) И здѣсь я сошлюсь на примѣръ, который сообщенъ Фрезеніусомъ (см. Zeitschr. f. anal. Chemie т. 6, 1867, стр. 195). Вопросъ заключался въ томъ, не могли ли маленькія количества мышьяка, найденныя въ дѣтскомъ трупѣ, произойти отъ охровой окраски одной изъ досточекъ гробовой крышки, при чемъ краска отъ гніенія размягчилась, отпадала и примѣшивалась къ остаткамъ трупа. Отвѣтъ былъ утвердительный.

[2]) Къ сожалѣнію, рвота бо́льшею частію служитъ первымъ признакомъ, указывающимъ на отравленіе, а между тѣмъ весьма часто не обращается вниманія на то, какимъ важнымъ указаніемъ 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 впослѣдствіи 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.

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

b) 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 заразъ привести возможно бо́льшее число химически-сходныхъ ядовъ къ такой формѣ, при которой они могли бы быть опредѣлены обыкновенными аналитическими пріемами, и что всегда должно предпочитать такую реакцію, которая дѣлаетъ вѣроятнымъ присутствіе или отсутствіе возможно бо́льшаго числа различныхъ вредныхъ веществъ.* Если мы находимъ при бо́льшей части металлическихъ ядовъ, что реакціи ихъ затемняются или затрудняются органическими веществами, то наиболѣе желательнымъ долженъ быть для насъ такой отдѣлительный способъ, при помощи котораго всѣ подобныя примѣси приводятся въ состояніе, непрепятствующее непосредственному опредѣленію отдѣльныхъ металловъ. И если, напримѣръ, сѣроводородъ своими характерными осадками съ большинствомъ металлическихъ ядовъ позволяетъ намъ доказать присутствіе любаго изъ нихъ, то ясно, что мы должны предпочитать этотъ реактивъ другимъ, которые могутъ указать только на присутствіе одного или немногихъ изъ этихъ металловъ.

c) Весьма желательно, чтобы при отдѣленіи и опредѣленіи одного изъ ядовъ потреблялось возможно меньшее количество изслѣдуемаго объэкта. Вскорѣ мы увидимъ, что способы, употребляемые для выдѣленія металлическихъ ядовъ, бо́льшею частію 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 отъискивать и другіе яды.

и примѣшанные органическіе яды. Послѣднее обстоятельство представляетъ, конечно, одну изъ невыгодъ способа, которая, хотя неустранима, но должна побуждать насъ къ отъисканію новыхъ способовъ, неимѣющихъ указаннаго неудобства. Идеалъ судебной химіи заключается въ отъисканіи такихъ способовъ, *которые позволяли бы намъ изъ смѣси различныхъ веществъ, помощію одной и той-же операціи, выдѣлять возможно бо́льшее число ядовъ и притомъ оставлять прочія вещества настолько неизмѣненными, чтобы тотъ-же матеріялъ могъ служить для изслѣдованія и на другіе яды.*

d) Для судебной власти весьма важно также знать, *въ какой формѣ находился ядъ въ объэктѣ, 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 объэктъ? Была ли это мало опасная каломель, или сильно ядовитая сулема; была-ли она употреблена въ видѣ почти безвредной киновари, или въ видѣ вдвойнѣ вредныхъ солей хромово-кислой 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, помощію котораго возможно выдѣлить чистую ціанистую ртуть. Само собою понятно, что подобная задача абсолютно никогда недостижима, такъ какъ бо́льшею частію отъискиваемое вещество находится въ смѣси съ другими, которыя сами по себѣ или своими продуктами распаденія во 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.

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

нымъ, насколько важно соблюдать возможную экономію въ расходываніи матеріяла. Если нѣтъ никакого предположенія о свойствѣ ожидаемаго яда, то находящійся въ нашемъ распоряженіи матеріялъ [1]) можно бы распредѣлить слѣдующимъ образомъ:

1) *Для изслѣдованія на яды изъ числа тяжелыхъ и легкихъ металловъ (щелочей и т. д.)* [2]):
   a. Отъ желудка [3]), его содержимаго, рвоты и остатковъ пищи пятую часть;
   b. отъ кишекъ, ихъ содержимаго и кала четвертую часть;
   c. отъ печени, селезенки, поджелудочной желѣзы, а также отъ мозга, легкихъ, почекъ, мышцъ и т. д., въ случаѣ, если послѣднія находятся, третью часть,
   d. отъ крови и мочи третью часть;
2) *Для изслѣдованія на алкалоиды* [4]), *амміякъ и амміячныя производныя (анилинъ и пр.), кантаридинъ, пикротоксинъ*:
   a. отъ желудка, его содержимаго, рвоты и остатковъ пищи пятую часть;
   b. отъ кишекъ, ихъ содержимаго и кала четвертую часть;
   c. отъ печени, селезенки, мозга и т. д. пятую часть;
   d. отъ крови и мочи пятую часть.
3) *Для изслѣдованія на сильноразъѣдающія или ядовитыя кислоты, по скольку послѣднія могутъ находиться въ подлежащихъ объектахъ:*
   a. отъ желудка, его содержимаго, рвоты и остатковъ пищи пятую часть;
   b. отъ кишекъ, ихъ содержимаго и кала восьмую часть;
   c. отъ печени, селезенки и т. д. пятую часть;
   d. отъ крови и мочи пятую часть.
4) *Для изслѣдованія на летучіе индифферентные яды (алкоголь, хлороформъ, нитробензинъ, эѳирныя масла и т. д.), іодъ, хлоръ, ціанистыя соединенія и фосфоръ:*
   a. отъ желудка, его содержимаго, рвоты и остатковъ пищи пятую часть;
   b. отъ кишекъ, ихъ содержимаго и кала четвертую часть;
   c. отъ печени, селезенки, мозга и т. д. пятую часть;
   d. отъ крови и мочи пятую часть;

Въ томъ случаѣ, когда при совершенномъ отсутствіи какихъ-либо указаній матеріялъ долженъ быть потраченъ съ возможно бо́льшей 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, эѳирныя 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, помощію *предварительныхъ пробъ*, требующихъ весьма мало матеріяла, получить нѣкоторыя указанія относительно присутствія или отсутствія нѣкоторыхъ классовъ ядовъ.

f) Для изслѣдованія на отдѣльные 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]) 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 недолжно 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.

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

номъ изслѣдованіи. Экспертъ, который долженъ тщательно обработывать 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 объэкта произвести реакціи на возможно бо̀льшее число ядовъ, то должно, по возможности, избыгать 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 посторонніе вещества, которыя невсегда даже могутъ быть удалены выполаскиваніемъ, послужило поводомъ къ неоднократно высказанному совѣту употреблять при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ только новые стеклянные и фарфоровые сосуды. Если это послѣднее правило можно считать нѣсколько педантичнымъ, 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 къ 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 удалимы 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 цѣлесообразно передъ началомъ изслѣдованія наполнить водою стклянку, 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:

a) *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 бо̀льшемъ количествѣ, чѣмъ это неизбѣжно. Въ сомнительныхъ случаяхъ производятъ повѣрочный опытъ съ перегнанной водой, добытой помощію стеклянной реторты.

b) *Металлическія примѣси*, особенно: мѣдь, мышьякъ, свинецъ. Запасаемая въ аптекахъ перегнанная вода приготовляется иногда въ нелуженныхъ или дурно луженныхъ мѣдныхъ перегонныхъ кубахъ. Въ подобныхъ случаяхъ примѣсь мѣди встрѣчается довольно часто. Такая вода, выпаренная въ фарфоровой чашкѣ, приблизительно до $^1/_{10}$ своего объема и нѣсколько подкисленная соляной кислотой, принимаетъ отъ прибавленія желтой кровяной соли, тотчасъ-же или нѣсколько постоявъ, красно-бурое окрашиваніе. Если нѣтъ другаго перегоннаго куба, то приготовляютъ 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 спайкой (въ этихъ случаяхъ вода всегда должна быть подвергаема изслѣдованію), испытаніе производится слѣдующимъ образомъ: выпариваютъ нѣсколько фунтовъ воды до $^1/_{10}$–$^1/_{20}$ первоначальнаго объема, къ остатку прибавляютъ 1–2 капли уксусной кислоты и затѣмъ пропускаютъ промытый сѣристо-водородный газъ. Если при этомъ появится черный осадокъ или только черное или темно-сѣрое окрашиваніе, то такая вода не должна быть употребляема,—происходитъ ли это окрашиваніе отъ свинца или какого-либо другаго металла, все равно.

c) При изслѣдованіяхъ на нѣкоторые алкалоиды или на азотную кислоту можетъ быть необходимо употреблять воду, по возможности, свободную отъ *азотисто* и *азотно-кислаго амміяка*. Присутствіе въ водѣ азотной кислоты опредѣляется помощію бруцина, для чего растворъ послѣдняго (1 ч. бруцина на 1000 чч. *чистой* воды) наливается въ рюмку, туда же прибавляется одинаковый объемъ испытуемой воды и за тѣмъ 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. *чистаго* іодистаго калія и 20 чч. крахмала на 500 чч. чистой воды) къ смѣси изъ 6-8 капель разведенной, чистой сѣрной кислоты и 10 куб. стм. испытуемой воды. Въ присутствіи отыскиваемой кислоты является синее окрашиваніе іодистаго крахмала. Амміякъ узнается по появленію бѣлой мути, если къ 40 куб. стм. воды прибавить 5 капель раствора сулемы (не крѣпче, какъ 1 : 30) и 5

капель раствора поташа (1 : 50). Обѣ послѣднія реакціи обнаруживаются по истеченіи $^1/_4$ — $^1/_2$ часа. Чтобы очистить воду отъ примѣсей трехъ послѣднихъ веществъ достаточно 2 раза перегнать ее въ стеклянной ретортѣ: въ первый разъ надъ ѣдкимъ натромъ, а во второй надъ чистой сѣрной или фосфорной кислотами.

d) 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 красивый, красный цвѣтъ жидкости постепенно, въ теченіи нѣсколькихъ минутъ, отчасти или совершенно исчезаетъ.

2) **Алкоголь и эѳиръ.** Въ большинствѣ случаевъ находится въ торговлѣ въ достаточно чистомъ 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 эѳиръ*; 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 Фармакопеи (съ 90 процентами по объему). Равнымъ образомъ тамъ, гдѣ невыражено требованіе безводнаго эѳира, употребляется эѳиръ съ удѣльнымъ вѣсомъ 0,725—0,728.

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

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

b) *Мышьяковистой и мышьяковой кислотъ.* 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 употребляема при изслѣдованіи. Затѣмъ вливаютъ эту смѣсь, послѣ того какъ остынетъ, въ стклянку, содержащую въ себѣ порцію цинка, подлежащаго употребленію, пропускаютъ выдѣляющійся 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 буреетъ [1]) и если, далѣе, при нагрѣваніи въ какомъ-либо мѣстѣ стеклянной трубки до-красна и при получасовомъ или часовомъ пропусканіи газа чрезъ раскаленную часть трубки, за раскаленнымъ мѣстомъ не осядетъ налёта (мышьяковаго зеркала), то сѣрная кислота, вода и цинкъ могутъ быть считаемы достаточно чистыми (см. подробности испытанія въ статьѣ о мышьякѣ § 41, I).

[1]) Неявленіе окрашиванія совершенно удовлетворительно доказываетъ отсутствіе мышьяка, тогда какъ изъ появленія его нельзя еще непремѣнно заключать о присутствіи послѣдняго, такъ какъ окрашиваніе можетъ быть обусловлено сѣроводородомъ, происшедшимъ чрезъ вторичное разложеніе сѣрной кислоты.

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

c) *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.

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

4) **Соляная кислота.**

a) Испытаніе ея, имѣющее въ виду преимущественно примѣсь *металловъ* (мышьяка, свинца), можетъ быть соединено съ испытаніемъ *хлорновато-кислаго калія*. Послѣдняго берутъ около 2-хъ драхмъ, обливаютъ въ колбѣ приблизительно 1 унціей соляной кислоты, нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока не прекратится выдѣленіе хлора, прибавляютъ мало по малу соляной кислоты до тѣхъ поръ, пока послѣдняя порція ея не вызоветъ уже выдѣленія хлора, затѣмъ охлаждаютъ жидкость, нагрѣваютъ часть ея съ сѣрной кислотой до прекращенія выдѣленія соляной кислоты и затѣмъ, разведя водою и охладивъ остатокъ, изслѣдуютъ его [1]) на мышьякъ (см. 3. b.); въ остальной же жидкости помощію сѣроводорода опредѣляютъ другіе ядовитые металлы. При долговременномъ пропусканіи названнаго газа недолжно 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 нагрѣваніемъ на водяной банѣ [2]).

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

c) Иногда можетъ быть вредно содержаніе въ соляной кислотѣ *сѣрной ки-*

[1]) Если описанное въ пунктѣ 3. b. изслѣдованіе цинка, сѣрной кислоты и воды достаточно доказало отсутствіе въ этихъ трехъ веществахъ мышьяка, то къ 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 однохлористымъ оловомъ состоитъ въ прибавленіи къ дестиллату небольшаго количества двухлористаго олова.

слоты. Послѣдняя узнается по бѣлому осадку, образуемому въ разведенной кислотѣ хлористымъ баріемъ, и устраняется осторожной перегонкой.

d) Примѣсь *хлористаго желѣза* узнается по синему окрашиванію пробной порціи разведенной кислоты отъ прибавленія желтой кровяной соли. Она также можетъ быть устранена вторичной перегонкой.

Подъ именемъ соляной кислоты обыкновенной концентраціи я разумѣю кислоту фармакопеи съ 24,5% безводной кислоты (уд. вѣсъ=1,120).

5) **Азотная кислота**. Употребляютъ частью такъ называемую дымящуюся азотную кислоту, частью acid. nitricum purum фармакопеи. Послѣднюю я буду разумѣть въ дальнѣйшемъ изложеніи подъ именемъ кислоты «обыкновенной концентраціи». Она имѣетъ удѣльный вѣсъ=1,2 и содержитъ 28% безводной кислоты.

a) Тогда какъ въ первой изъ названныхъ кислотъ должно желать, по возможности, большаго содержанія *азотноватой кислоты*; во второй должно по возможности избѣгать этой примѣси и выбирать безцвѣтную кислоту, которая при обыкновенной температурѣ не даетъ красныхъ паровъ. Тамъ, гдѣ азотноватая кислота должна быть совершенно устранена, въ отсутствіи ея можно убѣдиться испытаніемъ съ іодистымъ клейстеромъ (l. c.), прибавленнымъ къ сильно разведенной кислотѣ. Удаленіе азотноватой кислоты можетъ быть достигнуто только перегонкой, при чемъ первую часть дестиллята собираютъ отдѣльно и не употребляютъ.

b) Содержаніе *соляной* и *сѣрной кислотъ* узнается *азотнокислымъ серебромъ* (для первой) и *хлористымъ баріемъ* (для второй). При перегонкѣ нечистой кислоты соляная кислота должна быть отыскиваема въ первой части дестиллята, а сѣрная въ послѣдней части, остающейся въ ретортѣ.

c) *Примѣсь ядовитыхъ металловъ* встрѣчается вообще рѣдко. Для испытанія пробная порція азотной кислоты выпаривается до небольшаго (еще жидкаго) остатка и обыкновеннымъ образомъ обрабатывается сѣроводородомъ и т. д. Изслѣдованіе на мышьякъ можетъ быть соединено съ испытаніемъ въ этомъ же отношеніи амміака. Къ порціи амміака, подлежащаго употребленію, прибавляютъ нѣсколько капель сѣрной кислоты и затѣмъ точно насыщаютъ жидкость испытуемой азотной кислотой. Жидкость выпаривается до тѣхъ поръ, пока вода и азотнокислый амміакъ улетучатся, и затѣмъ остатокъ сѣрнокислаго амміака изслѣдуютъ, какъ показано въ пунктѣ 3. b.

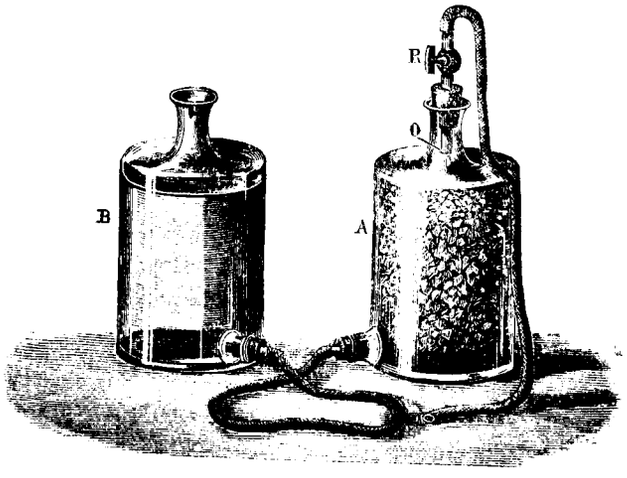
6) **Уксусная кислота** должна быть свободна отъ *пригорѣлыхъ веществъ сѣрной* и *сѣрнистой кислотъ*. Перегонка съ прибавленіемъ нѣкотораго количества хромовокислаго кали освобождаетъ ее отъ всѣхъ названныхъ примѣсей. На пригорѣлыя вещества и сѣрнистую кислоту уксусная кислота (нѣсколько разведенная) изслѣдуется прибавленіемъ къ ней марганцовокаліевой соли; видимое въ началѣ сильное окрашиваніе жидкости не должно блѣднѣть въ теченіи первыхъ минутъ. На одну только сѣрнистую кислоту испытаніе производится помощію сѣроводородной воды. Смѣшанная съ нею жидкость не должна въ теченіи первыхъ минутъ мутнѣть отъ выдѣлившейся сѣры. Сѣрная кислота узнается хлористымъ баріемъ.

7) **Сѣроводородъ** вообще лучше всего употреблять въ газообразномъ видѣ. Его добываютъ изъ односѣрнистаго желѣза съ примѣсью 1 ч. чистой [1])

[1]) Какъ показалъ Мейерсъ (Annal. der Chem. u. Pharm., т. 159, стр. 127), никогда недолжно употреблять сѣрной кислоты, содержащей мышьякъ, такъ какъ въ послѣднемъ случаѣ къ сѣроводороду можетъ примѣшиваться мышьяковистый водородъ.

сѣрной кислоты и 10—12 частей воды. (Изъ болѣе концентрированныхъ смѣсей вскорѣ выдѣляется кристаллическій желѣзный купоросъ, почему по прекращеніи выдѣленія газа его слѣдуетъ возстановлять не приливаніемъ кислоты, но совершенной смѣной кислой смѣси). Вмѣсто сѣрной кислоты можетъ быть употребляема также и обыкновенная соляная, разведенная 2 чч. воды. Подлежащій употребленію сѣроводородный газъ долженъ быть промытъ пропусканіемъ (въ Вульфовой стклянкѣ) чрезъ перегнанную воду. Для судебно-химическихъ изслѣдованій полезнѣе имѣть въ распоряженіи аппаратъ, дающій равномѣрную струю сѣроводороднаго газа. Изъ многочисленныхъ конструкцій подобныхъ аппаратовъ я укажу только на слѣдующую.

Рис. 1.



(Рис. 1) A. есть стклянка, 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 стклянки. Въ верхнее горлышко стклянки плотно вставленъ помощію пробки стеклянный кранъ R., который посредствомъ каучуковой трубки соединенъ съ Вульфовой стклянкой, служащей для промывки газа. Стклянка B. содержитъ кислую смѣсь; обѣ стклянки сообщаются каучуковой трубкой, придѣланной къ нижнимъ горлышкамъ. При открываніи крана R. кислота должна входить въ стклянку A., въ которой развивается сѣроводородный газъ. По закрытіи крана кислота снова выгоняется въ B. Когда аппаратъ находится въ покоѣ, стклянка A. можетъ быть поставлена выше B., а въ случаѣ, если нужно получать сильную струю газа, стклянка B. 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 стклянку A. и на которой находится кранъ R. или простая газоотводная трубка; въ нижнюю болѣе широкую часть этой надставки помѣщается небольшой слой ваты. Обѣ стклянки этого аппарата обыкновенно

наполнены кислой смѣсью, вхожденіе же послѣдней въ надставку, содержащую сѣрнистое желѣзо, достигается поднятіемъ стлянки B.

Если является необходимость употреблять *сѣроводородную воду*, то она должна быть свѣжеприготовленная 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 приготовлять ex tempore пропусканіемъ промытаго сѣроводорода черезъ чистый водный амміякъ. Въ большинствѣ случаевъ весьма желательно имѣть его возможно чистымъ отъ излишней сѣры (безцвѣтнымъ).

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

a. *Мышьякъ*. Послѣ того какъ Фрезеніусъ указалъ [1]) на содержаніе мышьяка въ содѣ, возможность такой примѣси, особенно для ѣдкаго натра, не должна быть упускаема 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 амміякѣ, растворъ выпаривается съ прибавленіемъ чистой соды, сухой остатокъ смѣшивается съ ціанистымъ каліемъ и нагрѣвается въ стеклянной трубочкѣ, гдѣ должно появиться извѣстное мышьяковое зеркало. Подобнымъ же образомъ испытывается и *сода*

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

c. *Органическія вещества*. Они обнаруживаются уже желтоватой окраской жидкости. Чистые растворы ѣдкихъ щелочей, нѣсколько пересыщенные сѣрной кислотой, не должны обезцвѣчивать марганцовокаліевой соли.

d. *Азотнокислыя соли*. Въ пробной порціи, нейтрализованной чистой сѣрной кислотой, азотнокислыя соли открываются посредствомъ бруцина (l. c.).

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

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

a. *Мѣдь* и другіе ядовитые металлы.

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

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

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

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

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

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

15) **Азотнокислыя соли кали, натра и амміяка** Главнымъ образомъ должно убѣдиться въ отсутствіи мышьяка. Испытаніе производится, по выдѣленіи азотной кислоты свободной сѣрной кислотой, въ Маршевомъ аппаратѣ.

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

17) **Амиловый 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 буреетъ отъ прибавленія сѣрной кислоты.

18) **Бензинъ** долженъ имѣть точку кипѣнія —80–81° Ц. Въ остальномъ см. 17. Объ 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 эѳиръ** долженъ быть также перегоняемъ. Къ нему примѣшиваютъ, лучше всего около $^1/_{10}$ его вѣса, какого либо жира (прованскаго масла или свинаго сала) и затѣмъ отгоняютъ наплегче кипящую часть, которая при такихъ условіяхъ не имѣетъ почти никакого запаха. Петролевый эѳиръ, кипящій при температурѣ выше 60°, не долженъ быть употребляемъ.

Хлороформъ и сѣрнистый углеродъ также должны быть перегоняемы передъ употребленіемъ и, кромѣ 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 убѣдиться, что онъ не содержитъ въ себѣ:

a. *Мышьяка* (3. b.) и

b. *Фосфора*. Послѣдній узнается, если получаемый по способу, указанному въ пунктѣ 3. b, 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.

c) Наконецъ, при обработкѣ разведенной сѣрной кислотой, недолжно получаться никакого остатка, въ которомъ можно бы доказать присутствіе свинца, сюрьмы или другихъ металловъ.

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

[1]) Объ испытаніи неупомянутыхъ здѣсь реактивовъ см. у *Дюфло*: Anleitung zur Prüfung chem. Praeparate 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 соединеній, мѣди, 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 объэкта, получить нѣкоторое указаніе на присутствіе или отсутствіе опредѣленныхъ классовъ ядовъ или отдѣльныхъ ихъ представителей; для этой цѣли должно быть потрачено не болѣе двадцатой части матеріяла, находящагося въ нашемъ распоряженіи. Одновременно съ этими *химическими* предварительными пробами, можно произвести, когда изслѣдуемый объэктъ 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 пищи, рвоты, кала, а также содержимаго кишекъ 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:

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

Въ нѣкоторыхъ, относящихся сюда, случаяхъ можетъ принести пользу промывка изслѣдуемаго объэкта, 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.

b. *Организованныя растительныя или животныя вещества*. Они имѣютъ важность особенно при изслѣдованіи остатковъ пищи, рвоты и фекальныхъ массъ, далѣе содержимаго желудка и кишекъ въ двоякомъ отношеніи. Во первыхъ желательно знать, изъ чего состоитъ имѣющаяся пищевая смѣсь, или какого рода пища была принята послѣднею заболѣвшимъ или умершимъ субъэктомъ 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 *шпанскихъ мухъ*. Подобные обломки могутъ часто сохраняться въ теченіи недѣль. При отравленіи ягодами *воронья глаза* (paris quadrifolia), насъ могутъ навести на правильный путь 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 *сѣмена бѣлены*, *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 находимыя въ данномъ случаѣ крахмальныя 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, кротоновыя сѣмена (§ 49).

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ (рвота, моча) должно обращать вниманіе на присутствіе *кровяныхъ шариковъ*, *тойныхъ тѣлецъ*, микроскопическихъ *грибковъ*, *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 ихъ вредныхъ примѣсей*. Синій цвѣтъ можетъ указывать на *индигосѣрную 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 кишекъ и даже мышцъ замѣчается при отравленіи *пикриновой кислотой*. Желтый цвѣтъ рвоты или содержимаго желудка можетъ указывать

аурипигментъ, *хромовокислыя соли* и т. д. Зеленый цвѣтъ на возстановленіе послѣднихъ, а также на *шеелеву зелень*. Краснос окрашиваніе можетъ быть обусловлено *реальгаромъ*, *киноварью*, *іодистой ртутью и сурикомъ*. Черный цвѣтъ производится *закисью ртути*, *окисью мѣди*, *чернилами* и т. д. [1]).

Химическая *реакція* изслѣдуемаго объэкта должна быть контролируема лакмусомъ, куркумой и т. д. Сильная степень кислотности въ нѣкорыхъ случаяхъ можетъ дать поводъ предположить отравленіе *кислотами*, *хлоромъ* или *бромомъ*, *хлористымъ оловомъ и хлористой сюрьмой*. Наоборотъ, сильная степень щелочности должна побудить къ испытанію на ѣдкія *основанія* (кали, 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*, *эвира*, *хлороформа*, *эвирныхъ маселъ*, *камфоры*, *амміяка*, *летучихъ алкалоидовъ*, *анилина*, *нитробензина*, *карболовой кислоты*, *креозота*, *уксусной и другихъ летучихъ кислотъ*, *хлора*, *брома*, *іода*, *летучихъ хлоридовъ*, *сѣроводорода* (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:

a. *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]) Нѣкоторыя 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, 1055 и 1209).

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

b. *Іодъ и бромъ* узнаются по цвѣту и запаху ихъ паровъ.

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

При перегонкѣ жидкости, *сдѣланной щелочною прибавленіемъ ѣдкаго кали*, опредѣляютъ *летучіе алкалоиды* (*конііинъ*, *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

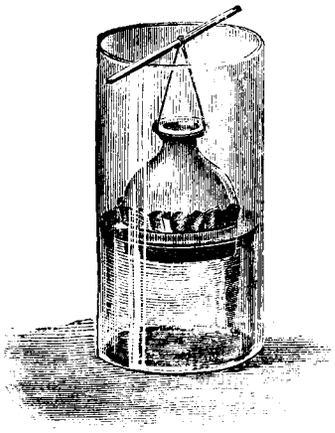
[1]) См. объ этомъ мои сообщенія, сдѣланныя уже въ 1862 и 1863 годахъ (Pharm. Zeitschr. für Russl., т. 1, стр. 503 и 517; т. 2, стр. 58, 75 и 103) Хотя я въ то время высказывалъ надежду, что вскорѣ на этомъ началѣ основанъ будетъ общеупотребительный способъ изолированія ядовъ, но надежда эта до сихъ поръ еще не оправдалась. Вообще я долженъ сознаться, что съ тѣхъ поръ недостигнуто даже существенныхъ успѣховъ въ этомъ дѣлѣ. Для нѣкоторыхъ ядовъ, которые я тогда уже изолировалъ помощію діализа, возможность такого открытія ихъ признана впослѣдствіи 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 признать 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:

a) 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.

b) Что не всѣ 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 служитъ 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 стклянка, дно которой отбивается, а нижняя часть затягивается пергаментной бумагой [1]). Для испытанія плотности закрытія пергаментной бумагой въ приготовленный сосудъ прежде, чѣмъ употреблять 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 смокшія мѣста яичнымъ 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 вполнѣ 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 внѣшней жидкости, которую, если нужно, выпариваютъ до $^1/_3$—$^1/_4$ 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 Грэмомъ барабана изъ гуттаперчи. Напротивъ, описанная Моромъ звѣздчатая фильтра изъ пергаментной бумаги можетъ быть весьма удобно употребляема вмѣсто діализатора (см. Ztschr. f. anal. Chem., т. 5, стр. 301 (1866).

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

По видимому, нѣкоторыя соединенія, напримѣръ соединенія ртути и серебра съ альбуминатами не настолько разлагаются разведенной азотной кислотой, чтобы металлическія соединенія могли диффундировать. но тѣмъ не менѣе мы считаемъ себя вправѣ высказать пока то предположеніе, что и для этихъ соединеній 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 на столько 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 объэкта, 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 другія металлическія соединенія, трудно растворимыя въ разведенныхъ кислотахъ, а также соединенія 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 кантаридина, 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 кислою прибавленіемъ сѣрной кисло-

ты, взбалтывается съ эѳиромъ, эѳиръ выпаривается, а полученный остатокъ испытывается на способность производить пузыри на кожѣ.

Наконецъ маленкая часть изслѣдуемаго объэкта можетъ быть подвергаема диффузіонной пробѣ безъ прибавленія кислоты или щелочи. Проба эта можетъ дать отвѣтъ на весьма важный вопросъ, содержитъ ли изслѣдуемый объэктъ яды въ *растворимой формѣ*. Какъ примѣръ того, насколько важенъ можетъ быть этотъ пунктъ, я укажу на цитированный уже случай Фрезеніуса (см. выше). Найденный тамъ мышьякъ былъ въ нерастворенной формѣ, тогда какъ въ другомъ, почти столько же времени погребенномъ трупѣ отравленнаго мышьякомъ мужчины ядъ переходилъ растворенымъ 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 объэкта. 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 матеріяла 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 невоспріимчивость животныхъ къ нѣкоторымъ ядамъ. Надъ какимъ же животнымъ можно производить подобный токсикологическій опытъ? Я пользуюсь этимъ случаемъ, чтобы высказать мое согласіе со взглядами, развитыми Кѣлеромъ 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. 579.

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 матеріяла, чѣмъ ранѣе было предположено. Въ такомъ случаѣ сохраняется большой остатокъ послѣдняго, который можно употребить, если нужно, для количественнаго опредѣленія найденаго яда или для полученія бо́льшихъ количествъ corporis delicti, или, наконецъ, для дальнѣйшихъ контрольныхъ опытовъ.

§ 19. Если при предварительныхъ пробахъ не найдено никакихъ признаковъ присутствія амміяка, амміячныхъ производныхъ и летучихъ алкалоидовъ, фосфора, сѣрнистыхъ металловъ, хлора, брома, іода, ѣдкихъ и летучихъ кислотъ, алкоголя, эѳира, хлороформа, эѳирныхъ маслъ, 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.

B. Способы для опредѣленія и открытія отдѣльныхъ ядовъ.

Предварительныя замѣчанія.

§ 20. Я указалъ уже въ § 14, какимъ образомъ въ томъ случаѣ, когда весь имѣющійся матеріялъ долженъ быть употребленъ съ пользою, одна и таже часть объэкта 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 матеріялъ на четыре большія группы, слѣдующія одна за другою въ такомъ

порядкѣ, что изслѣдованія, наиболѣе измѣняющія испытуемый объэктъ, 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. Спеціяльные способы для разрѣшенія опредѣленно формулированныхъ вопросовъ будутъ указаны въ соотвѣтственныхъ мѣстахъ.

Во всякомъ случаѣ эксперту должно быть представлено по собственному усмотрѣнію или провести весь анализъ надъ одной и той-же порціей матеріяла, или принять предложенное въ § 14 распредѣленіе 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.

I. Яды, которые могутъ быть отдѣлены перегонкой изслѣдуемаго объэкта.

Общія замѣчанія.

§ 21. Къ этому отдѣлу относятся слѣдующія вещества:

Амміякъ и летучія амидныя соединенія, анэстезирующія вещества (хлороформъ, хлоралъ и пр.), *алкоголь, эѳиръ и родственныя имъ жидкости, эѳирныя 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 пріемами. Ихъ несходство ясно уже изъ того, что, кромѣ способа отдѣленія, объ нихъ не можетъ быть сказано ничего общаго, за исключеніемъ тѣхъ важнѣйшихъ указаній, которыя получаются для этихъ тѣлъ предварительнымъ испытаніемъ. Для многихъ изъ нихъ дальнѣйшее испытаніе уже излишне, если предварительная проба не дала положительнаго результата.

§ 22. Мы можемъ подраздѣлить этотъ отдѣлъ на двѣ второстепенныя группы, изъ которыхъ первая заключаетъ въ себѣ *амміякъ* 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 остальныя 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, перегоняемыя изъ щелочныхъ жидкостей.

(Амміякъ и амиды).

Амміякъ.

§ 23. Нѣсколько случаевъ отравленій *ѣдкимъ амміякомъ* (liquor s. spiritus ammonii caustici, ammonium liquidum), который доступенъ частнымъ лицамъ, какъ лѣкарство и какъ вещество, употребляемое въ техникѣ, сообщено Орфилою [1]) (l. c.). Кромѣ отравленій отъ введенія воднаго или спиртнаго амміяка (liquor Dzondii) въ кишечный каналъ, должно имѣть въ виду также такіе случаи, въ которыхъ былъ вдыхаемъ газообразно амміякъ и послѣ смерти было находимо болѣе или менѣе сильное пораженіе слизистыхъ оболочекъ дыхательнаго аппарата. Встрѣчаются ли отравленія людей *углекислымъ амміякомъ*, близко стоящимъ по дѣйствію къ ѣдкому амміяку, мнѣ неизвѣстно, равно какъ и относительно другихъ амміячныхъ соединеній, употребляемыхъ въ медицинѣ и въ техникѣ (нашатырь, сѣрнокислый, янтарнокислый и уксуснокислый амміякъ, linimentum ammoniatum и т. д.). Дѣйствіе ѣдкаго (и углекислаго) амміяка вообще сходно съ дѣйствіемъ щелочей (§ 529); въ немъ главное значеніе имѣетъ щелочность, производящая прижиганія

[1]) Нѣсколько новыхъ случаевъ обнародовали: Тома въ Journ. de Chim. méd. 1869, май, стр. 208. Кернъ въ Med. Corresp.-Blatt. f. Würtemberg, 1868, № 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 Тардьё-Руссень (Etude médico légale).

и воспаленія слизистыхъ оболочекъ. Пораженія эти могутъ доходить до омертвѣнія и прободенія (яркій цвѣтъ и жидкое свойство крови). Измѣненія, производимыя въ красящемъ веществѣ крови амміякомъ, сходны, по Богомолову и Кошлакову, съ измѣненіями отъ дѣйствія фосфористаго водорода (§ 149). Оксигемоглобинъ становится желтоватымъ, затѣмъ желтобурымъ и, наконецъ, бурозеленымъ, при чемъ постепенно исчезаютъ абсорпціонныя полосы [1]). Главное отличіе амміяка отъ ядовъ другихъ группъ заключается въ его летучести. 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 амміяка, свойственный также и углекислой соли его. При перегонкѣ объэкта, приведеннаго съ помощію воды, или, еще лучше, спирта въ состояніе мелкой кашицы, получаютъ щелочнореагирующій дестиллатъ, который, будучи нейтрализованъ сѣрной кислотой и затѣмъ выпаренъ на водяной банѣ, долженъ дать нерастворимый въ спиртѣ соляной остатокъ. Изслѣдованіе на амміякъ 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 охлаждаютъ. Дестиллатъ долженъ содержать, при достаточно долгомъ нагрѣваніи, амміякъ, а остатокъ въ ретортѣ долженъ содержать растворенными названные гидраты. Во всякомъ случаѣ опытъ тогда только можетъ имѣть надлежащее значеніе, когда онъ предпринятъ настолько рано, что въ объэктѣ, 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 объэкта (альбуминаты и т. д.) и изъ нихъ уже могла освободить амміякъ.

[1]) Centralbl. f. d. med. Wissensch., 1868, n° 37 и 40.

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

Присутствіе свободнаго амміяка 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 амміякъ). Хотя бы въ мочѣ и другихъ выдѣленіяхъ и найдено было, при отравленіи амміякомъ, количество этого вещества или его солей, превышающимъ нормальное, то и это обстоятельство должно быть примѣняемо съ большой осторожностью, такъ какъ именно моча весьма скоро подвергается щелочному броженію, при которомъ изъ мочевины происходитъ углекислый амміякъ. 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 амміякъ причиной 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 свободнаго амміяка. 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 гематоксилинъ 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 бо́льшее 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 упомянутаго выше перваго дестиллата употребить соляную кислоту, то при послѣдующемъ выпариваніи солянокислаго раствора также получается бѣлый соляной остатокъ, весьма трудно растворимый въ *абсолютномъ спиртѣ*. Остатокъ этотъ, будучи растворенъ въ небольшомъ количествѣ воды, обработанъ избыткомъ хлористой платины и затѣмъ высушенъ, даетъ желтую двойную соль, сходную съ хлороплатинатомъ калія, которая также трудно растворима въ смѣси спирта и эфира и, подобно названной соли калія, можетъ быть употреблена для *количественнаго опредѣленія* амміяка. Она содержитъ во 100 частяхъ 7,61 ч. амміяка. Чтобы избѣжать смѣшенія съ калійной солью, можно посовѣтовать, особенно тамъ, гдѣ изъ образовавшейся уже соли желаютъ снова выдѣлить амміакъ, употреблять не ѣдкое кали, а, какъ описано уже выше, ѣдкій натръ. Еслибы слѣды послѣдняго вслѣдствіе разбрызгиванія и попали въ дестиллатъ, то они не нарушатъ вѣрности результата, коль скоро прибавлено будетъ точное количество хлористой платины, чтобы весь натръ (растворимый въ смѣси спирта и эфира) перешелъ въ хлороплатинатъ натрія. Чтобы быть увѣреннымъ, что весь амміакъ перешелъ изъ изслѣдуемаго объэкта въ дестиллатъ, необходимо продолжать перегонку возможно дольше. Отдѣляющіеся пары можно отъ времени до времени испытывать посредствомъ гематоксилинной бумаги и притомъ продолжать перегонку до тѣхъ поръ, пока бумага будетъ измѣняться отъ дѣйствія паровъ. Прибавленіе спирта благопріятствуетъ быстрому переходу амміяка 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 $2^1/_2$ частей іодистаго калія въ 6 ч. воды и съ растворомъ 6 ч. ѣдкаго 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 амміякъ можетъ быть отчасти нейтрализованъ находящимися тамъ кислотами, то можетъ быть весьма желательно выдѣлить и этотъ связанный амміякъ. И здѣсь можно рекомендовать перегонку съ ѣдкимъ натромъ. Не должно, однако, забывать, что натронный гидратъ, особенно въ теплотѣ, можетъ такимъ образомъ измѣнять альбуминаты и сходныя съ ними тѣла, что часть ихъ азота выдѣлится въ формѣ амміяка 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 двоякомъ отношеніи: во первыхъ потому, что, какъ уже сказано, съ парами его амміякъ перегоняется легче и во вторыхъ потому, что онъ въ нѣкоторой степени препятствуетъ разложенію альбуминатовъ. Изслѣдуемый объэктъ приводится съ помощію воды въ состояніе мелкой кашицы, затѣмъ къ нему прибавляется по крайней мѣрѣ $^1/_4$ 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 амміякъ, то къ нему прибавляютъ такое же количество спирта, и перегонку повторяютъ вышеуказаннымъ способомъ. Для количественнаго опредѣленія амміяка дестиллатъ нейтрализируется соляной кислотой, смѣшивается съ хлористой платиной, выпаривается и съ остаткомъ поступаютъ также, какъ при опредѣленіи соотвѣтственно соединенія калія (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 колоколъ, 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. $^1/_{10}$ эквивалента). Колоколъ помѣщается на матовой прошлифованной 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 ненасыщенною сѣрной кислоты. Такъ какъ, при указанной концентраціи обѣихъ жидкостей, онѣ вполнѣ эквивалентны, то число куб. сант. неупотребленнаго натроннаго раствора должно быть только помножено на 0,0017, чтобы показать количество находящагося амміяка. Какъ указатель при титрованіи служитъ лакмусовая настойка, 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 амміяка* въ изслѣдуемомъ объэктѣ должно помѣстить порцію послѣдняго подъ колоколъ, безъ прибавленія известковаго молока, но при этомъ должно слѣдить за поддержаніемъ возможно низкой температуры и прибавлять нѣсколько спирта, чтобы не образовалось амміяка вслѣдствіе гніенія. И здѣсь поглощающимъ средствомъ служитъ титрованная сѣрная кислота.

Въ случаѣ, еслибы мы желали опредѣлить амміякъ, 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 нагрѣваніе съ натроннымъ щелокомъ, хотя при этомъ только часть азота и водорода выдѣлится въ формѣ амміяка (остальное см. въ § 398).

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

§ 27. Все сказанное до сихъ поръ относится только къ такимъ отравленіямъ, при которыхъ амміякъ поступаетъ черезъ кишечный каналъ. Доказательства отравленія вдыханіемъ амміячныхъ паровъ (воздухъ помѣщеній, служащихъ для склада гуано, воздухъ очистительныхъ камеръ заводовъ свѣтильнаго газа, въ которыхъ можетъ встрѣчаться также ціанистый аммоній и т. д.) химикъ можетъ представить въ томъ только случаѣ, когда онъ можетъ опредѣлить 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* амміяка 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 стклянку, наполняя ее приблизительно до половины. Черезъ одно изъ горлышекъ стклянки, закрытое герметически пробкой, пропускается стеклянная трубка не слишкомъ большаго діаметра, доходящая до дна стклянки 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 бо̀льшему или меньшему содержанію амміяка въ воздухѣ, должно высасывать бо̀льшее или меньшее количество воздуха. Если воздухъ дѣйствительно даетъ поводъ къ довольно серьознымъ заболѣваніямъ, то достаточно 5—10 литровъ его, чтобы приблизительно точно установить содержаніе амміяка. Наконецъ, вторичнымъ титрованіемъ избытка сѣрной кислоты натроннымъ щелокомъ (§ 538) опредѣляютъ количество кислоты въ аппаратѣ, насыщенное амміякомъ. Каждый куб. сант. кислоты, нейтрализованный амміякомъ, 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 прирощеніе, 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 амміяка, чѣмъ обыкновенный атмосферный воздухъ, содержаніе въ которомъ амміяка равняется среднимъ числомъ 1,3—3,3 частей на 10 милліоновъ.

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

§ 28. *Ѣдкій амміякъ* фармакопеи есть водный растворъ амміячнаго газа. Онъ содержитъ среднимъ числомъ 9, 75—10% послѣдняго, но вода можетъ вмѣщать гораздо бо́льшее количество этого газа (liq. ammon. duplex дрогистовъ). Ѣдкій амміякъ безцвѣтенъ, имѣетъ удѣльный вѣсъ около 0,96 (оффицинально), крайне ѣдкій вкусъ и запахъ амміяка. На лакмусъ онъ дѣйствуетъ какъ щелочь. На воздухѣ постепенно теряетъ амміякъ, при выпариваніи послѣдней совершенно улетучивается. Прибавленная въ избыткѣ винная кислота даетъ безцвѣтный кристаллическій осадокъ, нѣсколько легче растворимый, чѣмъ кислое виннокислое кали; при нагрѣваніи съ ѣдкимъ кали соединеніе это снова теряетъ амміякъ. Въ баритовой известковой водѣ свободный амміякъ и его растворъ не даютъ никакого осадка. Со спиртомъ ѣдкій амміякъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ (liquor. ammonii vinosus); спиртъ поглощаетъ также значительныя количества газообразнаго амміяка (liquor. ammonii spirituosus Dsondii). Жидкая мазь, полученная взбалтываніемъ воднаго раствора амміяка съ какимъ либо жирнымъ масломъ, испаряетъ амміякъ уже при обыкновенной температурѣ; при нагрѣваніи онъ легко отгоняется.

Углекислый амміякъ (ammonium carbonicum), находящійся въ торговлѣ, представляетъ полуторнокислую соль. Онъ встрѣчается въ видѣ плотныхъ прозрачныхъ массъ, съ лучистой кристаллизаціей, которыя при лежаніи покрываются бѣлымъ порошкообразнымъ налетомъ и постепенно превращаются вполнѣ въ бѣлый порошокъ (двууглекислая соль). На воздухѣ соль эта быстро испаряетъ амміякъ; водный растворъ ея, содержащій въ 3—4 частяхъ воды одну часть соли, также выдѣляетъ амміякъ уже при обыкновенной температурѣ, а еще болѣе при нагрѣваніи, и вслѣдствіе этого имѣетъ амміячный запахъ. Углекислый амміякъ при нагрѣваніи улетучивается вполнѣ. При обработкѣ кислотами выдѣляется съ шипѣніемъ углекислота. Водный растворъ производитъ муть въ известковой и баритовой водѣ. Ammonium carbonicum pyro-oleosum есть соль, получаемая перегонкой животныхъ веществъ и содержащая пригорѣлое соединеніе. Запахъ пригорѣлыхъ веществъ явственно обнаруживается при нейтрализированіи соли сѣрной кислотой. Соли аммонія съ хлоромъ, сѣрной и азотной кислотами безцвѣтны и во многихъ отношеніяхъ сходны съ соотвѣтственными калійными солями. Будучи нагрѣты съ калійнымъ или натроннымъ щелокомъ, онѣ выдѣляютъ амміякъ. Растворы ихъ, подкисленные азотной кислотой, окрашиваются молибдено-фосфорнокислымъ натромъ (см. ниже) въ желтый цвѣтъ.

Летучія амидистыя вещества.

§ 29. То, что было сказано объ амміякѣ, 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 амміяку (метиламинъ, триметиламинъ и т. д.), нѣкоторыя сходны съ нимъ въ этомъ отношеніи и, наконецъ, немногія даже превосходятъ его (этиламинъ); нѣкоторыя раздѣляютъ съ амміякомъ щелочную реакцію, а также реакцію на гематоксилинъ, лакмусъ и куркуму. Нѣкоторыя изъ нихъ даже едвали могутъ быть отличены отъ него по запаху (метиламинъ, этиламинъ) и нѣкоторыя, наконецъ, подобно амміяку, могутъ быть получены чрезъ разложеніе посредствомъ ѣдкаго 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 распаденія другихъ органическихъ веществъ. Относительно этихъ соединеній мы ограничимся тѣмъ указаніемъ, что они большею частію менѣе летучи, чѣмъ амміякъ (нѣкоторыя при обыкновенной температурѣ даже негазообразны, но жидки — триметиламинъ) и, что они, на сколько до сихъ поръ были изслѣдованы, тѣмъ отличаются отъ амміяка, *что солянокислыя ихъ соединенія растворимы въ абсолютномъ спиртѣ*. Послѣднее обстоятельство дѣлаетъ возмож-

[1]) Легче всего допустить подобную возможность для меркуріялина, который изомеренъ съ метиламиномъ. О нѣкоторыхъ дѣйствіяхъ метиламина см. Med. Centralbl. 1869, стр. 432. О химическихъ свойствахъ меркуріялина см. Arch. f. Pharm., 1868, т. 186, стр. 55. Кстати замѣчу, что меркуріялинъ при обыкновенной температурѣ жидокъ, что его щавелевокислая соль хорошо кристаллизуется въ косыхъ ромбическихъ призмахъ, что его хлороплатинатъ, который также хорошо кристаллизуется, легко растворимъ въ водѣ и трудно растворимъ въ эѳирѣ 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, конеинъ и т. д. И дѣйствительно ихъ выдѣленіе изъ остатковъ пищи, рвоты, содержимаго желудка и кишекъ, а также отдѣленіе отъ амміяка и т. д. удается 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.

b) 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 объэктъ, 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 снарядъ 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 разрѣженное пространство. 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 амміяка, триметиламина, никотина, конеина, лобелѣина и анилина см. Hagers pharm. Centralhalle, 1866, т. 7, стр. 285.

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

Если ожидаемъ найти растворимыя въ водѣ летучія кислоты или фениловый спиртъ, креозотъ и т. д., то нагрѣваніе реторты можетъ быть производимо на водяной банѣ изъ хлористаго кальція. Во многихъ случаяхъ, въ присутствіи эѳирныхъ маслъ, 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 эѳиръ и обыкновенный эѳиръ. 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:

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

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

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

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

b) Онъ не даетъ запаха изонитрила, но (§ 534), послѣ перегонки надъ магнезіей съ спиртовымъ

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

Хлористый элаилъ и, если точка кипѣнія около 105°, Арановъ эѳиръ (§ 35).

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

B. Іодъ и калійный щелокъ образуютъ въ дестиллатѣ *іодоформъ* (§ 37).

a) Съ платиновой чернью онъ легко даетъ *алдегидъ и уксусную кислоту.*

α) Онъ имѣетъ запахъ алкоголя (§ 37) или

β) Запахъ эѳира [1]) (§ 39).

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

b) При обработкѣ двухромокислымъ кали и сѣрной кислотой (§ 45) онъ даетъ муравейную кислоту—метиловый спиртъ [2]).

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

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

b) Жидкость при подобныхъ условіяхъ не даетъ питробензина.

Составныя части петролеума (ibid.).

D. Дестиллатъ пахнетъ рѣдькой и, будучи нагрѣтъ съ амміякомъ и свинцовымъ сахаромъ, даетъ черный осадокъ сѣрнистаго свинца—сѣрнистый углеродъ (§ 42).

[1]) Хотя самый чистый эѳиръ не даетъ іодоформа, но уже при перегонкѣ съ водою небольшія количества послѣдняго переходятъ въ алкоголь и оказываютъ вліяніе на его реакціи.

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

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

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

A. Остатокъ, въ которомъ замѣчается запахъ какого либа *эѳирнаго масла* (§ 46).

a) Остатокъ этотъ жидокъ.

α) Замѣчаютъ запахъ: терпентиннаго масла, масла казачьяго можевельника, 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 *анилинъ*—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.

b) Остатокъ *кристалличенъ.*

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

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

B. Запахъ креозота. Выпаренное вещество производитъ на кожѣ бѣлыя пятна.

a) Сѣрнокислая окись желѣза производитъ *синефіолетовое окрашиваніе*—фениловая кислота (§ 62).

b) Она дастъ *не* фіолетовое, но *зеленое* окрашиваніе—креозотъ (§ 64).

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

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

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

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

c) 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 гваяковой настойкой и мѣднымъ купоросомъ, и производитъ въ азотнокисломъ серебрѣ бѣлый творожистый *осадокъ*—синильная кислота (§ 66).

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

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

a) Возстановляетъ въ короткое время серебряные растворы—муравейная кислота (§ 577).

b) *Не* возстановляетъ серебряныхъ растворовъ—уксусная кислота (ibid.).

III. Дестиллатъ *обезцвѣчиваетъ* лакмусъ и заставляетъ синѣть бумажку, пропитанную іодистымъ каліемъ 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).

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

a) Anaesthetica, алкоголь, эѳирныя масла и т. д.

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 большею 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, эѳиръ и алкоголь поступаютъ въ кровь и распредѣляются 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 эѳира 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, напримѣръ, нѣсколькихъ дней. Въ послѣднемъ случаѣ все количество введеннаго въ тѣло яда можетъ разложиться или выдѣлиться. Бо́льшею 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 вполнѣ безполезно. 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. 97. Далѣе *Сульцинскаго*, Ueber die Wirkung des Alkohols, Chloroforms und Aethers, Dissert., Дерптъ, 1865.

[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 объэктъ 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 эѳиръ и т. д.

§ 33. *Испытаніе на хлороформъ* и т. д. начинается, какъ уже сказано опытомъ съ перегонкой, при чемъ стараются перевести въ дестиллатъ возможно бо́льшее 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 эѳирѣ. Запахъ его своеобразный, вкусъ сладковатый. Онъ кипитъ при 62° Ц., удѣльный вѣсъ его=1,5. Будучи зажженъ, горитъ медленно; пламя окружено зеленоватой 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 дѣйствію на альбуминаты и т. д.

[2]) Сопоставленіе всѣхъ важнѣйшихъ работъ относительно хлороформа, эѳира и т. д. обнародовалъ Кёллеръ въ 1869 и 1870 г. въ Jahrbücher f. Med., т. 142, стр. 209; т. 145, стр. 305.

Пары его, пропускаемые вмѣстѣ съ водянымъ паромъ и воздухомъ чрезъ раскаленную, ѣдкую известь, вполнѣ 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 млм. 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 закрытъ пробкой, черезъ отверстіе которой проходитъ серебренная трубка, длиною въ 16—18 сант., толщиною въ 4 млм. 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 серебренной трубкой впередъ въ Либиховскую печь, а часть, содержащая известь, прикрывается двумя ширмочками для того, чтобы позднѣе подверглась накаливанію. Для помѣщенія веществъ, изслѣдуемыхъ на хлороформъ, служитъ колба, величина которой должна сообразоваться съ количествомъ наливаемой въ нее жидкости, но которая, 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.

серебренной 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 соотвѣтствуютъ 355,5 частямъ хлороформа.

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

§ 35. Если бы пришлось производить опредѣленіе *хлористаго элаила* (хлористый этиленъ, liquor hollandicus) и хлористаго этилидена или такъ называемаго *Аранова эѳира* (aether anaestheticus Aran), которые оба иногда употребляются, какъ анэстезирующія 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 эѳиръ при 110° Ц. Далѣе, при кипяченіи съ спиртовымъ калійнымъ щелокомъ оба они разлагаются, чего не бываетъ съ хлороформомъ (хлористый элаилъ развиваетъ при этомъ этиленный газъ). Какъ продуктъ разрушенія является при этомъ хлористый калій, 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 anesthétiques dans l'organisme. Recherches expérimentales, Paris, 1860.

60—62° и трудно разлагается спиртовымъ растворомъ калійнаго щелока, но онъ не даетъ (также, какъ и хлористый элаилъ) столь характеристичной изонитрильной реакціи хлороформа.

Послѣдняя состоитъ въ томъ, что нѣсколько капель изслѣдуемой на хлороформъ жидкости слегка нагрѣваютъ 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—бромоформъ, іодоформъ и хлоралъ.

Если удается получить хотя нѣсколько капель одного изъ четырехъ анэстезирующихъ 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 объэкта 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 эѳиромъ и, при выпариваніи растворовъ его въ этихъ жидкостяхъ, остается иногда кристаллизованнымъ. Кристаллическій остатокъ окрашивается, если хлоралъ не былъ совсѣмъ чистъ, отъ прибавленія

[1]) Upsala Läkarefar. Förhand. Jg. 1871.

эоирнаго масла перечной мяты, въ фіолетовый цвѣтъ; отъ дѣйствія не очень разведеннаго натроннаго щелока онъ тотчасъ разлагается на муравейно-кислый натръ и хлороформъ, изъ которыхъ первый можетъ быть узнанъ по реакціямъ съ азотнокислымъ 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 опредѣлять хлоралъ. Испытуемую жидкость обрабатываютъ избыткомъ щелока и опредѣляютъ излишекъ натра титрованіемъ. Одинъ куб. сант. нормальнаго щелочнаго раствора соотвѣтствуетъ 0,1655 грм. гидрата-хлорала. Если хлоралъ-гидратъ былъ отдѣленъ въ сопровожденіи какой-либо кислоты, то послѣдняя безъ вреда можетъ быть удалена чистой углекислой известью раньше титрованія.

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

§ 37. Для опредѣленія алкоголя и эоира пользуются отношеніемъ этихъ жидкостей къ смѣси хромокислаго кали съ сѣрной кислотой. Смѣсь эта при нагрѣваніи 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 эоира, а также позднѣе по запаху альдегида или уксусной кислоты удается получить несомнѣнные признаки присутствія одного изъ названныхъ веществъ. Тоже самое относится къ горючести обоихъ веществъ, изъ которыхъ спиртъ горитъ блѣднымъ, синимъ, некоптящимъ пламенемъ, а пламя эоира болѣе свѣтящееся и нѣсколько коптящее.

По Тэйлору [2]), помѣщенныя въ стеклянную трубу волокна асбеста (предварительно прокаленныя) смачиваются смѣсью

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1873, т. 6, стр. 600, $^1/_{10}$ нормальнымъ щелочнымъ растворомъ, даже и при нагрѣваніи, 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 объэктѣ находился *сѣроводородъ* и произвелъ подобное-же возстановленіе хромовой кислоты, то его можно было бы обнаружить тѣмъ, что обработать порцію дестиллата (неприходившаго въ соприкосновеніе съ хромовой смѣсью) небольшимъ количествомъ ѣдкаго кали, и смѣсь влить въ разведенный растворъ нитропруссиднаго натрія. Тогда должна обнаружиться нижеописанная реакція растворимыхъ сѣрнистыхъ соединеній 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 эоирное масло алкоголь. Для опредѣленія малѣйшихъ количествъ алкоголя, особенно въ крови или въ органахъ человѣческаго тѣла, Бухгеймъ [1]) рекомендуетъ слѣдующій способъ. Измельченная часть тѣла помѣщается въ тубулярную реторту, наполняемую не болѣе, какъ на половину; если реакція объэкта кислая, то прибавленіемъ необходимаго количества разведеннаго калійнаго 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 срѣзана 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 водою 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 нагрѣваютъ водяную баню или баню съ хлористымъ кальціемъ посредствомъ подставленной лампы. Лишь только въ шейкѣ реторты

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

появятся первыя 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 удается получить хотя нѣсколько капель жидкости, содержащей уксусную кислоту, промываніемъ платиновой черни водою, то недолжно пренебрегать и слѣдующимъ опытомъ. Нейтрализируютъ растворъ ѣдкимъ кали и осторожно высушиваютъ его съ прибавленіемъ нѣсколькихъ зернушекъ мышьяковистой кислоты. Сухой остатокъ нагрѣваютъ въ стеклянной трубочкѣ (см. мышьякъ § 360), стараясь подмѣтить запахъ какодила, 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 объэктѣ находится хотя небольшое количество эѳира, и потому имѣютъ лишь условное значеніе.

Весьма чувствительная реакція есть реакція, предложенная Либеномъ *іодоформная проба* [1]). Дестиллатъ, въ которомъ находятся только слѣды алкоголя, будучи обработанъ небольшимъ количествомъ калійнаго 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 гексагональныхъ 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, напримѣръ, эѳиръ, достаточно только ничтожной примѣси алкоголя (а гдѣ можно купить эѳиръ 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 калійнымъ 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 эѳиръ предполагается въ большихъ количествахъ, то слѣдуетъ первый, богатый водою дестиллатъ, 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. Удѣльный вѣсъ безводнаго алкоголя при 20° =0,791. Точка кипѣнія его =78,41 (при 760 млм.). Удѣльный 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 бо́льшей (4 и 1) пропорціи, или въ эѳиръ, или въ маслородный газъ. Осміевая кислота возстановляется алкоголемъ. Калій и натрій растворяются въ немъ съ освобожденіемъ водорода, при чемъ получается въ началѣ безцвѣтная кристаллическая масса (алкоголятъ соотвѣтственнаго металла), которая вскорѣ бурѣетъ. Ѣдкое кали и сѣрнистый углеродъ, будучи растворены въ спиртѣ, даютъ кристаллическое ксантогеновокислое кали (см. § 42).

Эѳиръ тоже представляетъ прозрачную, какъ вода, весьма подвижную жидкость. Запахъ и вкусъ его извѣстны. Абсолютный эѳиръ также не былъ еще полученъ въ плотномъ видѣ; содержащій же воду кристаллизуется при температурѣ около —31° Ц. Удѣльный вѣсъ =0,7155 (при 20°). Точка кипѣнія (при 760 млм.) =35,66° Ц. Удѣльный вѣсъ пара =2,58. Эѳиръ растворимъ въ 9 ч. воды и самъ растворяетъ $^1/_{36}$ ч. послѣдней. Со спиртомъ онъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ.

§ 40. Летучесть обоихъ соединеній и трудность полученія небольшихъ количествъ ихъ въ совершенно чистомъ видѣ дѣлаютъ невозможнымъ *количественное* ихъ *опредѣленіе*. Самое бо́льшее, если по удѣльному вѣсу воднаго дестиллата можно дѣлать заключеніе о количествѣ находящагося въ немъ спирта.

§ 41. Для разрѣшенія вопроса, не принятъ ли былъ спиртъ, найденный въ трупѣ, въ столь концентрированномъ видѣ, что тѣмъ самымъ могъ причинить смерть, преимущественно обращаютъ вниманіе на свойства слизистыхъ оболочекъ пищевода и желудка, такъ какъ здѣсь могутъ находиться признаки, доказывающіе свертываніе тканей (сморщиваніе эпителія) подъ вліяніемъ крѣпкаго спирта.

Если алкоголь найденъ гдѣ-либо въ тѣлѣ, то является вопросъ, не могъ-ли онъ развиться впослѣдствіи въ изслѣдуемомъ объэктѣ 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 объэктѣ, то съ другой стороны должно замѣтить, что развитіе углекислоты и образованіе организмовъ, иногда весьма сходныхъ съ дрожжевыми грибками, 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 эѳира, могутъ быть изолируемы и нѣкоторыя другія летучія вещества, напримѣръ, *бензинъ* и *петрольный эѳиръ*, а также *уксусный эѳиръ* (aether aceticus, naphta aceti), далѣе *сѣрнистый углеродъ* (carboneum sulfuratum, alcohol sulfuris), *метиловый спиртъ*, *spiritus nitrico- et muriatico-aethereus*, *амильнитритъ* и т. д.

Относительно *бензина* здѣсь должно сказать, что хотя нѣкоторые и утверждали, будто онъ вреденъ для здоровья, но съ другой стороны имѣются многочисленныя наблюденія, по которымъ даже относительно большіе пріемы этого вещества переносятся безъ вреда или производятъ только временныя разстройства (см. напр. Mosler's Helminthologische Studien, 1864, стр. 69, и Berliner klin. Wochenschr., 1864, стр. 317, далѣе Perrin въ L'Union méd. 1861, стр. 92, и Pappenheim's Handbuch der Sanitätspolizei, Suppl., 1864, стр. 272). Если пришлось бы опредѣлять бензинъ, то изслѣдуемый объэктъ должно подвергнуть перегонкѣ (на водяной банѣ). Бензинъ, если онъ дѣйствительно находится, долженъ переходить въ дестиллятъ въ видѣ безцвѣтной, нерастворимой въ водѣ и плавающей на ней жидкости, съ особеннымъ характернымъ запахомъ. Отдѣленный отъ воды помощію бюретки и обработанный дымящеюся азотной кислотой, онъ долженъ переходить въ питробензинъ, отличающійся своимъ запахомъ, сходнымъ съ запахомъ горькихъ миндалей. При разведеніи красноватобурой смѣси водою, питробензинъ долженъ падать на дно въ видѣ желтоватой маслянистой жидкости. По послѣдней реакціи бензинъ можетъ быть отличенъ отъ *петрольнаго эѳира*—легче кипящей составной части петроля, съ которой онъ въ остальныхъ свойствахъ легко можетъ быть смѣшанъ. Впрочемъ, петрольный эѳиръ не можетъ растворять асфальта, растворимаго въ бензинѣ. Бензинъ кипитъ при 80—81° Ц., петрольный же эѳиръ начинаетъ кипѣть раньше.

Уксусный эѳиръ отличается освѣжающимъ запахомъ плодовъ. Онъ безцвѣтенъ, подвиженъ, имѣетъ нейтральную реакцію. Уд. вѣсъ=0,90. Точка кипѣнія=74° Ц. Нагрѣваніемъ въ теченіи нѣсколькихъ часовъ съ баритовой водой въ закрытомъ сосудѣ онъ разлагается на алкоголь и уксуснокислый баритъ. Послѣдняя соль, будучи высушена и нагрѣта съ небольшимъ количествомъ мышьяковистой кислоты, должна развивать извѣстный запахъ какодила. Уксусный эѳиръ растворимъ приблизительно въ 10 объемахъ воды; со спиртомъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ.

Сѣрнистый углеродъ представляетъ безцвѣтную, сильно преломляющую свѣтъ, жидкость, непріятнаго запаха (похожаго на запахъ рѣдьки) и сладковатаго вкуса. При дѣйствіи свѣта онъ медленно разлагается, причемъ выдѣляется сѣра, растворяющаяся въ неразложившейся части. Въ водѣ онъ трудно растворимъ, со спиртомъ смѣшивается. Растворяетъ многія вещества. Уд. вѣсъ=1,293 (при 0°). Точка кипѣнія=47° Ц. Спиртный растворъ свинцоваго сахара онъ окрашиваетъ въ черный цвѣтъ. Въ эѳирномъ растворѣ триэтилфосфина производитъ выдѣленіе краснаго кристаллическаго осадка. Послѣдняя реакція заслуживаетъ вниманія тамъ, гдѣ сѣрнистый углеродъ долженъ быть опредѣленъ въ газовой смѣси, напр., въ воздухѣ каучуковыхъ фабрикъ. Если смѣшать сѣрнистый углеродъ со спиртнымъ растворомъ ѣдкаго кали, то происходитъ ксантогеновокислое кали (§ 39), растворъ котораго, слегка подкисленный уксусной кислотой, даетъ съ мѣднымъ купоросомъ золотисто-желтый осадокъ. Вода разлагаетъ его при 140—160° на сѣроводородъ и углекислоту. Будучи зажженъ, онъ сгораетъ въ угольную и сѣрнистую кислоты.

§ 43. Если отравленіе алкоголемъ доказано, то можетъ возникнуть вопросъ, не содержала ли употребленная спиртовая жидкость какихъ-либо *постороннихъ веществъ*, которымъ 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 цѣлію обмана (метиловый спиртъ); отчасти, наконецъ, они могутъ принадлежать къ тѣмъ веществамъ, которыя примѣшиваются къ спиртнымъ напиткамъ съ цѣлью придать имъ опредѣленный видъ, опредѣленный вкусъ, или извѣстное дѣйствіе. Къ разряду этихъ примѣсей принадлежатъ краски, употребляемыя для подкрашиванія ликёровъ, эѳирныя масла и родственныя имъ вещества и, наконецъ, сюда же относятся нѣкоторыя горькія лѣкарственныя вещества, какъ, наприм., сабуръ, лиственничный трутъ, мирра и т. д., на присутствіе которыхъ въ нѣкоторыхъ горькихъ водкахъ обращено было въ недавнее время вниманіе администраціи.

§ 44. *Сивушныя примѣси*, присоединяющіяся къ спирту отъ того сыраго матеріяла, изъ котораго онъ приготовляется, 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 бо́льшею частію 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 нагрѣваніи съ кислымъ хромовокислымъ кали и сѣрной кислотой въ бальдріановую кислоту. Послѣдняя при насыщеніи натромъ и при нагрѣваніи сухой соли съ алкоголемъ и сѣрной кислотой даетъ извѣстный запахъ малиноваго эѳира.

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 такія реакціи, по которымъ съ нѣкоторой увѣренностью можно заключать объ ихъ присутствіи. Такъ, *спиртъ, приготовленный изъ картофеля или свекловицы* и невполнѣ 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 *поддѣльный ромъ* (Faconrum) и т. д. утрачиваетъ свой ароматъ при подобномъ условіи.

Метиловый алкоголь.

§ 45. Для испытанія спирта на примѣсь метиловаго алкоголя (древесный спиртъ) лучше всего слѣдующій способъ. Растворяютъ $1^1/_4$ грм. кислаго хромовокислаго кали въ $1^1/_4$ грм. воды, затѣмъ приливаютъ къ 30 каплямъ испытуемаго спирта 20 капель концентрированной сѣрной кислоты и смѣшиваютъ обѣ жидкости. По прошествіи 10 минутъ нейтрализируютъ смѣсь известью, фильтруютъ и къ фильтрату прибавляютъ уксуснокислаго свинца до тѣхъ поръ, пока еще появляется осадокъ. Отдѣливъ его фильтрованіемъ, выпариваютъ процѣженную жидкость до $7^1/_2$ грм. и нагрѣваютъ 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 явственно 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 испытуемому 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 калія, растворенныхъ въ 1 унціи воды и въ 1 унціи калійнаго щелока, а затѣмъ приливаютъ калійнаго щелока въ избыткѣ. 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 приготовленія 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 эѳиромъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ. Горитъ свѣтлымъ пламенемъ и, подобно этиловому алкоголю, даетъ съ баритомъ и хлористымъ кальціемъ кристаллическія соединенія, а также растворяетъ калій и натрій, образуя съ ними алкоголяты.

Эѳирныя масла.

§ 46. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ эксперту-химику можетъ быть предложенъ вопросъ о томъ, не находится ли въ данномъ объэктѣ какого-либо эѳирнаго масла, тѣмъ болѣе, что нѣкоторыя 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 объэктъ (при отравленіяхъ—содержимое желудка и кишекъ). Изъ воднаго дестиллята эѳирныя масла извлекаются взбалтываніемъ съ возможно легко кипящимъ петрольнымъ эѳиромъ. Послѣдній, будучи собранъ и

[1]) См. Zeitschr. für anal. Chem., ibid. и Jahrg. 3, стр. 504.

выпаренъ при комнатной температурѣ, оставляетъ масло, часто въ чрезвычайно чистомъ видѣ. Выпариваніе производится въ стекляномъ сосудѣ съ параллельными стѣнками. Такимъ образомъ избѣгаются потери, которыя происходятъ отъ распространенія петрольныхъ 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 начинаетъ улетучиваться и эѳирное масло (см. также § 161, III).

Различеніе отдѣльныхъ 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 нерѣдко 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. Эѳирныя масла могутъ попадать въ изслѣдуемый объэктъ или въ чистомъ видѣ, или вмѣстѣ съ тѣми естественными

[1]) Классификацію эѳирныхъ маселъ по дѣйствію ихъ на обоняніе предложилъ Людвигъ въ Arch. f. Pharm., т. 197, стр. 225.

[2]) Фіялковый запахъ, пріобрѣтаемый мочею, послѣ внутренняго употребленія терпентиннаго масла, часто при нагрѣваніи мочи съ нѣкоторымъ количествомъ соляной кислоты, снова уступаетъ мѣсто обыкновенному запаху терпентиннаго масла.—Масло горькихъ миндалей находится въ мочѣ послѣ внутренняго употребленія въ видѣ гиппуровой кислоты. При употребленіи значительныхъ количествъ коричнаго, гвоздичнаго и анисоваго маселъ въ мочѣ также можно ожидать найти гиппуровую кислоту или какое-либо родственное ей соединеніе.

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

Если произошло отравленіе какимъ-либо эѳирнымъ 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 Тардьё-Руссена.

§ 48. Наконецъ, здѣсь должно упомянуть еще о *камфорѣ*, какъ о веществѣ, которое иногда можно встрѣтить при изслѣдованіяхъ на яды. Съ эѳирными маслами она сходна по своей летучести, вслѣдствіе которой могла бы быть также отдѣляема перегонкой, далѣе по трудной растворимости въ водѣ и легкой растворимости въ спиртѣ и эѳирѣ. 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 назначаема не задолго до смерти, какъ лѣкарство (см. также §§ 31 и 161).

Прибавленіе I.

§ 49. Здѣсь умѣстно будетъ сказать нѣсколько словъ о томъ пути, которому мы должны слѣдовать для открытія нѣкоторыхъ *жирныхъ маселъ*, напр., ol. crotonis, ol. ricini и т. д. Извѣстно, 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. Послѣднее относится и къ каловымъ массамъ, когда онѣ имѣются

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

въ нашемъ распоряженіи. Для изолированія жира должно высушить изслѣдуемый объэктъ, и затѣмъ обработать его многократно очищеннымъ петрольнымъ эѳиромъ или обыкновеннымъ эѳиромъ. Послѣднія 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 физіологическимъ опытомъ.

Прибавленіе II.

Нитроглицеринъ.

§ 50. Съ тѣхъ поръ какъ нитроглицеринъ [1]) получилъ примѣненіе въ техникѣ, 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, Онсумомъ, 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 Вербера [2]) снова подтверждаетъ ядовитыя свойства самаго нитроглицерина, но допускаетъ предположеніе, что они уменьшаются при долгомъ сохраненіи препарата. Первое отравленіе человѣка нитроглицериномъ описалъ Гуземаннъ [3]).

[1]) Для медицинскихъ цѣлей употребляется подъ именемъ глоноина. Въ настоящее время для разрывныхъ работъ служитъ бо́льшею частью смѣсь его съ кварцевымъ пескомъ или кварцевой пакиью (динамитъ).

[2]) Deutsche Klinik, 1866, n° 49, и 1867, n° 40.

[3]) Ibid. 1867, n° 18 и 19. Другіе случаи отравленія сообщены: *Гокертомъ*, ibid. 1867, n° 9, и *Нистрёмомъ*, Upsala Läkareforenings Förhandling, т. 2, стр. 232. См. далѣе статью *Пантеля* въ Memorab., т. 7, стр. 158. Вся литература этого предмета до 1868 года собрана Гуземанномъ въ Jahrb. f. Med.

§ 52. Для *открытія* нитроглицерина въ различныхъ смѣсяхъ можетъ служить растворимость его въ крѣпкомъ спиртѣ. Если изслѣдуемый объэктъ настаивать съ такимъ количествомъ абсолютнаго алкоголя, чтобы смѣсь имѣла по крайней мѣрѣ 95% по-Траллесу, то нитроглицеринъ переходитъ въ эту смѣсь. Присутствіе свободныхъ основаній и возстановляющихъ веществъ (напр. сѣроводорода) дѣйствуетъ при этомъ вредно, такъ какъ нитроглицеринъ обращается въ глицеринъ. Смѣсь можно слегка подкислить сѣрной кислотой; затѣмъ послѣ 24 часоваго настаиванія отфильтровать спиртный растворъ при 40—50° и отогнать спиртъ на водяной банѣ, такъ чтобы въ ретортѣ осталось около $^1/_6$ части жидкости. Остатокъ отъ перегонки взбалтываютъ съ эѳиромъ, при чемъ нитроглицеринъ получается въ эѳирномъ растворѣ. Послѣдній, будучи выпаренъ при обыкновенной комнатной температурѣ, оставляетъ нитроглицеринъ въ видѣ маслянистой, безцвѣтной или желтоватой массы. Иногда можно бы обработывать изслѣдуемый объэктъ и прямо эѳиромъ. Это растворяющее средство употребляемо было Гуземаномъ и Нистрёмомъ для открытія нитроглицерина въ различныхъ органахъ. Нистрёмъ предпочитаетъ, однако, въ случаѣ присутствія большаго количества жира обработку метиловымъ алкоголемъ. Изъ раствора въ послѣдней жидкости (или въ обыкновенномъ алкоголѣ) ядъ можно снова выдѣлить прибавленіемъ воды. Верберъ употреблялъ, какъ растворяющее средство, хлороформъ, который, однако, подобно эѳиру, извлекаетъ и жирныя вещества.

§ 53. Капля нитроглицерина, помѣщенная на желѣзной пластинкѣ и подвергнутая удару молотка или нагрѣтая въ платиновой ложечкѣ, взрываетъ съ большой силой. Тоже самое происходитъ, если нагрѣвать нѣкоторое количество нитроглицерина въ волосной трубочкѣ. Какъ нитросоединеніе (или нитратъ) онъ можетъ быть узнанъ также и по красному окрашиванію, которое онъ сообщаетъ анилину или бруцину въ присутствіи концентрированной сѣрной кислоты. Нитроглицеринъ долженъ быть нерастворимъ въ водѣ и разведенномъ спиртѣ, растворимъ въ спиртѣ, имѣющемъ крѣпость не менѣе 95°, въ эѳирѣ, въ амиловомъ и метилевомъ алкоголѣ, а также въ хлороформѣ, долженъ имѣть вкусъ сладковатый и пряный. Сѣроводородная вода, при долговременномъ дѣйствіи въ теплотѣ, должна превращать его въ глицеринъ, который при осторожномъ выпариваніи водянистой жидкости остается въ видѣ сиропообразной сладковатой жидкости, растворимой въ спиртѣ и развивающей при нагрѣваніи съ сухимъ кислымъ сѣрнокислымъ кали извѣстный запахъ акролеина. Кипяченіе съ калійнымъ щелокомъ разлагаетъ его, причемъ происходитъ азотнокислое 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 метеріялъ, служащій для полученія анилина и для приготовленія изъ него анилиновыхъ красокъ, т. е., какъ вещество, которое приготовляется 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 человѣкъ 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. 562, далѣе *Schenk'a* и *Müller'a* въ Vjschr. für gerichtl. Med. (N. F.), т. 4, стр. 327, *Kreuser'a* въ Med. Corresp.-Blatt f. Würtemberg, т. 37, № 26, *Riefkohl'я* въ Deutsche Klinik, 1868, № 18, стр. 169. Arch. f. Pharm., т. 2, (3 R.), стр. 167 (1873).

экспериментаторами на себѣ, сообщаетъ Бергманнъ [1]). Изъ явленій, 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 бо́льшею частію находятся блѣдными; легкія часто покрыты подплёвральными 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 эѳиромъ. 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 возстановляющихъ веществъ. Онъ утверждаетъ, что получалъ слѣды анилина изъ головнаго мозга и мочи, а иногда также изъ желудка и печени отравленныхъ животныхъ. Гутманнъ и Бергманнъ оспариваютъ это мнѣніе; имъ кажется невѣроятнымъ, чтобы подобное возстановленіе 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 кровянаго 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 полагаю, что судебный химикъ долженъ имѣть въ виду возможность встрѣтить ихъ въ крови, въ содержимомъ желудка или въ мочѣ.

[1]) Prager med. Vierteljahrsschrift, 1866, стр. 109. См. также статью *Гутманна* въ Arch. f. Anat. u. Physiol., 1866, стр. 214.

§ 58. *Открытіе* нитробензина въ различнаго рода смѣсяхъ не особенно трудно; характеристическій запахъ и трудная растворимость въ водѣ обнаруживаютъ уже присутствіе относительно малыхъ количествъ этого вещества. При дробной перегонкѣ изслѣдуемаго объэкта съ прибавленіемъ такого количества разведенной сѣрной кислоты [1]), чтобы смѣсь имѣла явственно кислую реакцію, вода переходитъ въ дестиллатъ 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 троекратнымъ) съ обыкновеннымъ или, еще лучше, съ петрольнымъ эѳиромъ, и затѣмъ полученные растворы предоставить произвольному испаренію. Нѣсколько капель остатка отъ выпариванія можно запаять въ стеклянной трубочкѣ 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 кристаллическимъ. Въ водѣ онъ почти нерастворимъ, со спиртомъ и эѳиромъ 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 дестиллатъ 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 посторонихъ веществъ — нитропродуктовъ производныхъ бензина (нитротолуола и т. д.).

кали, старательно взбалтываютъ жидкость два или три раза съ эѳиромъ и оставляютъ эѳирный растворъ испаряться при комнатной температурѣ. Или же обработываютъ 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 спеціяльнаго 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 бо́льшее 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. калійнаго щелока окрашивается въ присутствіи нитробензина въ зеленый цвѣтъ. Жидкость раздѣляется на два слоя: нижній желтый и верхній зеленый. Послѣдній, постоявъ, становится краснымъ.

§ 61. Если желаютъ опредѣлить содержаніе нитробензина въ какомъ-либо *ликёрѣ* 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 прибавленію нитробензина къ обыкновенной водкѣ у насъ въ Россіи стали встрѣчаться чаще. Такъ какъ при этомъ нѣкоторые фабриканты имѣютъ цѣлью прибавленіемъ масла горькихъ миндалей заглушить вкусъ сивушныхъ примѣсей, то они и приходятъ къ тому (намѣренно ли, или сами вдаваясь въ обманъ?), что вмѣсто названнаго масла употребляютъ его суррогатъ.

достаточно выпарить изслѣдуемую жидкость до $^1/_2$ или $^2/_3$ первоначальнаго объема, и тогда уже можно изъ жидкости, оставшейся въ растворѣ, извлечь нитробензинъ помощію эѳира.

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 *тяжелаго каменноугольнаго 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 всё-таки наблюдаемъ на одномъ пьяницѣ. 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, пріобрѣтаемый 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 въ 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 Глазивецъ, нѣсколько лѣтъ уже не встрѣчается въ торговлѣ.

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

либо кислоты, также издаютъ этотъ запахъ. Часть яда, какъ нѣкоторые утверждаютъ, переходитъ въ мочу неизмѣненной; въ такомъ случаѣ и въ этой послѣдней долженъ обнаруживаться запахъ при нагрѣваніи съ кислотами. Однако, явленіе это пріобрѣтаетъ важное значеніе только тогда, когда упомянутый запахъ очень силенъ, такъ какъ небольшія количества оксигидрата фенола могутъ встрѣчаться и въ дестиллятѣ нормальной мочи [1]). Точно также нахожденіе небольшихъ количествъ оксигидрата фенола 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 копченымъ 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 дестиллятѣ оксигидратъ фенола 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 дестиллятѣ нерастворенною. Взбалтываніемъ съ обыкновеннымъ или петрольнымъ эѳиромъ можно собрать его и выпариваніемъ раствора при обыкновенной комнатной температурѣ получить въ болѣе концентрированномъ видѣ. Остатокъ растворяютъ въ водѣ, прежде чѣмъ приступятъ къ какимъ-либо реакціямъ.

[1]) См. у *Штеделера* «Annal. d. Ch. u. Ph.», т. 67, стр. 360; т. 77, стр. 17,—Впрочемъ, *В. Гоффманъ*, «Beitr. z. Kenntniss. der phys. Wirk. der Carbolsäure und des Kamphers». Дерптъ 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 *Булыгинскаго* 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. Оксигидратъ фенола долженъ быть безцвѣтенъ или желтоватъ и растворимъ въ спиртѣ и эѳирѣ. 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 (тринитрофенолъ).

Щепка изъ сосноваго 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; альбуминъ 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 $^1/_4$ объема воднаго амміяка и затѣмъ небольшимъ количествомъ раствора хлорной извести (1 : 20), то послѣ умѣреннаго нагрѣванія появляется синее окрашиваніе. Даже при разведеніи 1:20000 пригодно еще видоизмѣненіе этого способа, сдѣланное Флюкигеромъ, при чемъ жидкость, нагрѣтую съ амміякомъ, 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 обработывается растворомъ азотнокислой закиси ртути, къ которому примѣшивается небольшое количество азотистой кислоты, и затѣмъ смѣсь нагрѣвается. Появляется розовое окрашиваніе, которое я наблюдалъ еще красивѣе при стояніи 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 амміяка, такъ чтобы слой его занялъ

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

Въ случаѣ, если для отравленія послужилъ настоящій *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*. Послѣднее 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 разведенномъ), тогда какъ карболовая кислота смѣшивается съ нимъ во всѣхъ пропорціяхъ, также невполнѣ удовлетворительно для нашей цѣли.

Ядовитыя ціанистыя соединенія. Синильная кислота.

§ 66. *Ціанъ*, какъ газообразное тѣло, довольно трудно доступное для частныхъ лицъ и непригодное для практическаго 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 калій* и *ціанистая ртуть*, или разлагаемыя разведенными кислотами, напр., уксусной и т. д., съ освобожденіемъ синильной кислоты. Къ послѣднимъ должно отнести *ціанистый цинкъ* (zincum cyanatum фармакопеи). Всѣ вышеназванныя соединенія въ главныхъ чертахъ сходны по дѣйствію 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 amararum 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 padi. Всѣ названные медикаменты приготовляются изъ горькихъ миндалей или же изъ частей растеній семейства amygdaleae. Содержащаяся въ нихъ синильная кислота образуется изъ находящихся въ этихъ частяхъ растеній глюкозидовъ, *амигдалина* 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 растеній содержатъ въ тоже время и названный ферментъ, то ихъ должно также считать источниками, изъ которыхъ можетъ быть получена синильная кислота, находимая при химическомъ анализѣ. И дѣйствительно, были наблюдаемы случаи отравленія *горькими миндалями*. Далѣе,

[1]) Объ отравленіяхъ ціанистымъ каліемъ см. диссертацію подъ этимъ названіемъ *Озэ*, 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 (базельская Kirschwasser), косточекъ сливъ (Zwetschenkerne), персиковыхъ косточекъ (Persico), плодовъ мараски (Marasquino).

Однимъ изъ весьма обильныхъ источниковъ синильной кислоты долженъ быть названъ корень *jatrophae manihot*. Когда свѣжій корень растенія, произрастающаго въ Бразиліи, растирается съ водою, съ цѣлью добыванія 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 цѣлію 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, взбалтываніемъ съ петрольнымъ эѳиромъ, бензиномъ, хлороформомъ, амиловымъ алкоголемъ и т. д., даже когда ихъ содержатся только слѣды. Остатки отъ этого взбалтыванія, хотя и краснѣютъ постепенно отъ прибавленія концентрированной сѣрной кислоты, но никогда не даютъ такого 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, слѣлавшіеся 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 напитку пріятный вкусъ и заглушаютъ отчасти плохо удаленное сивушное масло. Отравленіе горькими миндалями см. напр. у *Машки* въ Wiener med. Wochenschrift, 1869, стр. 838.

§ 68. *Распознаваніе* отравленія синильной кислотой иногда можетъ быть весьма легкимъ, иногда же оно крайне затруднительно и даже невозможно [1]). Если удается наблюдать больнаго 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 бо́льшею частью пульсомъ, приливами крови къ головѣ, 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, оставляемыя 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, находимая въ большинствѣ случаевъ гиперэмія мозговыхъ оболочекъ, головнаго и спиннаго мозга, печени, селезенки и почекъ и наблюдаемая иногда кровянистая инфильтрація слизистой оболочки желудка, особенно часто встрѣчаемая при отравленіи ціанистымъ каліемъ. 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 буреетъ и теряетъ абсорбціонныя полосы оксигэмоглобина. Знаменитый случай Хоринскаго далъ Бухнеру возможность подтвердить часть вышеизложенныхъ свойствъ крови отравленнаго си-

[1]) См. *Preyer*, «Die Blausäure physiol. unters.» Бонн, 1866, далѣе въ Pflüger's Arch. f. Phys., 1869, т. 2 и 3, *Gaethgens* въ Med. chem. Unters., т. 3, стр. 325.

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

нильной кислотой на объэктѣ, 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, кровяные 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 субъэкта попадаетъ на вскрытіе только тогда, когда уже наступило гніеніе, то бо̀льшею 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 большій 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, опредѣяемыя такимъ-же образомъ, какъ и синильная кислота, обладаютъ бо̀льшимъ постоянствомъ, чѣмъ свободная кислота. Мнѣ удалось доказать отравленіе какимъ-то ціанистымъ соединеніемъ (вѣроятно ціанистымъ каліемъ) 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. 435.

нечно, зимою). Въ желудкѣ собаки, отравленной ціанистымъ каліемъ, 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 амміякъ 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 соединеній [2]), химикъ едва ли можетъ открыть ихъ въ тѣлѣ (во всякомъ случаѣ онъ можетъ отъискивать 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. Тэйлоръ 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 объэктъ 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 бо̀льшій промежутокъ времени (Zeitschr. f anal. Chem., т. 12, стр. 14, 1873), а также и Ренаръ (Pharm. Zeitschr. f. Russl., 1873, стр. 230).

[2]) О смерти отъ наружнаго употребленія ціанистаго калія см. у Тардьё-Руссена.

далѣе на кровь и нѣкоторые богатые ею органы (печень, мозгъ), а также и на мочу.

Изслѣдованіе состоитъ въ примѣненіи способа перегонки. Кислая реакція должна быть достигаема прибавленіемъ разведенной сѣрной или, лучше, винной кислоты. При употребленіи минеральныхъ кислотъ послѣднія не должны быть прибавляемы въ значительномъ избыткѣ. Должно стараться, чтобы температура въ ретортѣ не превышала 105°—110°. Первая переходящая часть дестиллата (изъ 100 куб. сан. изслѣдуемаго вещества около 2–3 куб. сан.) собирается отдѣльно; затѣмъ пріемникъ каждый разъ перемѣняется, лишь только въ немъ снова соберется 2—3 куб. сан. дестиллата. Въ первыхъ порціяхъ должно ожидать присутствія синильной кислоты; если она находится не въ слишкомъ ничтожномъ количествѣ, то можно уже замѣтить ея характерный запахъ. Совѣтывали также выгонять синильную кислоту, пропуская токъ воздуха въ объэктъ, нагрѣваемый на водяной банѣ.

§ 70. Для изслѣдованія на синильную кислоту раздѣляютъ полученный въ началѣ дестиллатъ на нѣсколько частей, которыя и употребляютъ для слѣдующихъ *реакцій*:

1) Часть дестиллата обработывается растворомъ соли окиси и закиси желѣза (растворомъ желѣзнаго купороса, окисливщимся отъ долгаго пребыванія на воздухѣ и сдѣлавшимся желтымъ), затѣмъ прибавляется до явственно щелочной реакціи калійный щелокъ. Смѣсь хорошо взбалтываютъ и приливаютъ соляной кислоты до появленія кислой реакціи или до растворенія осадка, состоящаго изъ окиси и закиси желѣза. Если синильная кислота находится, то въ жидкости должна образоваться берлинская лазурь, окрашивающая ее въ синій, а при менѣе значительномъ количествѣ въ зеленый цвѣтъ, и осаждающаяся послѣ нѣкотораго стоянія въ видѣ синяго аморфнаго порошка. Гуземаннъ [1]) предпочитаетъ обработывать сперва чистымъ растворомъ желѣзнаго купороса и натроннымъ щелокомъ, смѣсь нагрѣвать до кипѣнія, фильтровать, фильтратъ подкислятъ соляной кислотой и тогда уже

[1]) Toxicologie, стр. 196. См. также статью *Альмена* въ Upsala Läkareförh., т. 6, стр. 385. Замѣчу при этомъ случаѣ, что реакція съ пикриновой кислотой была установлена не мною, но Carey Lea, и полагаю, что было бы справедливо упреки за эту реакцію обращать къ нему, а не ко мнѣ.

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

2) Вторую часть дестиллата обработываютъ небольшимъ количествомъ ѣдкаго кали и нѣсколькими каплями воднаго раствора пикриновой кислоты и нагрѣваютъ до 50° – 60°. Въ присутствіи синильной кислоты жидкость должна сдѣлаться яркокрасной. Реакція эта менѣе чувствительна и наступаетъ также въ присутствіи другихъ возстановляющихъ 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 кровяно-красное окрашиваніе (роданистое желѣзо) доказываетъ присутствіе синильной кислоты. Альменъ 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 амміякомъ и тотчасъ-же производитъ 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 бѣлковыя 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 обработывается 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 аммiякѣ. Изъ послѣдняго раствора онъ снова осаждается азотной кислотой. Этотъ промытый и высушенный осадокъ при нагрѣваніи въ узкой стеклянной трубкѣ бурѣетъ (параціанистое серебро) и отдѣляетъ характерный запахъ синерода.

5) Если остается еще въ запасѣ часть матеріяла, то можно произвести слѣдующій опытъ, предложенный Лассенемъ: 1 куб. сант. дестиллата обработывается 1—2 каплями раствора мѣднаго купороса и такимъ количествомъ калійнаго 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 объэкты, 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 синее окрашиваніе бумаги въ шарѣ, ёмкостью въ 46 литровъ, послѣ того какъ въ немъ помѣщена была 1 капля 1-процентной синильной кислоты; равнымъ образомъ въ стклянкѣ въ 10 литровъ, въ которую онъ помѣстилъ кусокъ ціанистаго калія величиною въ горошину. Къ сожалѣнію, реакція эта можетъ быть вызвана также и нѣкоторыми другими тѣлами, напр., амміякомъ 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 объэктѣ.

§ 71. По способу, изложенному въ § 69, выдѣляется не только синильная кислота, находящаяся въ *свободномъ* состояніи, *но также и ціанъ, находящійся въ формѣ ціанистаго калія, 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 калія съ ціанистымъ золотомъ* или *ціанистымъ серебромъ*, употребляемыхъ при гальванопластическомъ золоченіи и серебреніи, перегонка съ разведенными кислотами освобождаетъ синильную кислоту въ количествѣ, соотвѣтствующемъ по крайней мѣрѣ избытку ціанистаго калія. Оба, важныя въ техническомъ отношеніи, двойныя соединенія, которыя употребляются подъ названіемъ *желтой* и *красной кровяныхъ солей*, а также *берлинская лазурь, турнбулевая лазурь* и *zincum ferro-cyanatum* не обладаютъ дѣйствіемъ синильной кислоты и всѣ при перегонкѣ, даже со столь разведенной кислотой, какая употребляется здѣсь для нашей цѣли, отчасти разлагаются, при чемъ происходитъ синильная кислота. Поэтому, когда найдена синильная кислота, то необходимо убѣдиться, не было ли также

въ объэктѣ изслѣдованія какого-либо изъ вышеназванныхъ соединеній. Для нахожденія желтой и красной кровяныхъ солей извлекаютъ часть объэкта 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 мнѣнію, въ случаѣ если найдена *желтая кровяная соль*, рѣшить, *не произошла ли* она изъ *ціанистаго калія* или *синильной кислоты*. Особенно умѣстнымъ кажется мнѣ это предположеніе въ томъ случаѣ, когда изслѣдуемый объэктъ имѣетъ явственно щелочную реакцію. Уже и то небольшое количество углеродистаго желѣза, которое остается взвѣшеннымъ въ ціанистомъ каліѣ, приготовленномъ по способу Либиха, можетъ въ присутствіи воды снова образовать съ нѣкоторой частію ціанистаго калія желѣзисто-ціанистое кали. Точно также, если ціанистый калій 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 объэкта, то, чтобы убѣдиться въ дѣйствительномъ присутствіи синильной кислоты (ціанистаго калія 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 (винная кислота). Часть изслѣдуемаго объэкта должна быть помѣщена на часовомъ стеклышкѣ, слабо подкислена винной кислотой и прикрыта стеклышкомъ такой-же величины, на вогнутой сторонѣ котораго должна находиться капля сѣрнистаго аммонія. Затѣмъ составленный такимъ образомъ приборъ нагрѣвается и притомъ такъ, чтобы на верхнее

стекло не осаждались капли воды (40—50°); черезъ нѣкоторое время верхнее стекло снимаютъ, сѣрнистый аммоній осторожно высушиваютъ, остатокъ смачиваютъ весьма слабой соляной кислотой и пробуютъ, производитъ 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 кровяная соль, уже съ весьма разведенной винной кислотой и при температурѣ ниже 100°, выдѣляетъ ціанистый водородъ.

Способъ, предложенный Пёльницемъ, также не далъ мнѣ удовлетворительнаго результата. По названному автору, изслѣдуемое вещество должно быть обработано такимъ количествомъ нейтральнаго раствора хлорнаго желѣза, чтобы весь желѣзисто-ціанистый калій 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 нагрѣваніи съ разведенными кислотами труднѣе отдаетъ синильную кислоту, чѣмъ желѣзистоціанистый калій.

При обработкѣ желтой кровяной соли такимъ количествомъ полуторнохлористаго желѣза, чтобы въ фильтратѣ соль окиси желѣза не производила болѣе никакого измѣненія, мнѣ не удавалось получать дестиллята, 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 Пёльница кажется мнѣ опаснымъ въ томъ отношеніи, что въ рукахъ малоопытнаго изслѣдователя и ціанъ, находящійся въ формѣ синильной кислоты или ціанистаго калія,

[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 кислою, затѣмъ кислота нейтрализуется свѣжеосажденной углекислой известью, прибавленной въ избыткѣ, и, наконецъ, смѣсь перегоняется при 50° Ц. (не выше). Углекислая известь нейтрализуетъ желѣзистоціанистый водородъ, а также роданистый водородъ, но не синильную кислоту.

Для открытія ціанистаго калія или синильной кислоты, содержащихся вмѣстѣ съ желтой кровяной солью, берлинской лазурью и ферроціанистымъ цинкомъ, по моимъ изслѣдованіямъ, оказалось пригоднымъ и слѣдующее видоизмѣненіе способа Пёльница. Испытуемое вещество смѣшивается съ такимъ количествомъ воды, чтобы образовалась мелкая кашица, которую послѣ нѣкотораго пастаиванія процѣживаютъ. Фильтратъ, если онъ не имѣетъ кислой реакціи, обработываютъ 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 полуторнохлористаго желѣза, пока не перестанетъ появляться осадокъ, который отфильтровываютъ. Прозрачный фильтратъ обработываютъ такимъ количествомъ нейтральнаго виннокаменнокислаго кали, чтобы свободная минеральная кислота была навѣрное связана каліемъ, и затѣмъ уже смѣсь перегоняютъ.

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

§ 73. Впрочемъ, если бы въ изслѣдуемомъ объэктѣ находились 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 турнбулевая лазурь будутъ примѣшаны къ изслѣдуемому объэкту. Относительно этихъ красокъ можно замѣтить, что при пастаиваніи 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 калійномъ 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 калія съ этими металлами. Довольно затруднительно доказать, что отравленіе произошло помощію *ціанистаго калія*, или что синильная кислота, найденная вышеописанными способами, попала въ объэктъ изслѣдованія именно въ видѣ ціанистаго калія, такъ какъ калійныя соединенія бо́льшею частью являются постоянными составными частями объэктовъ, подлежащихъ судебно-химическому изслѣдованію. Если поэтому сильно щелочная реакція, свойственная ціанистому калію, или разъѣдающее дѣйствіе его на стѣнки желудка, когда послѣдній былъ пусть во время пріема яда, и могутъ служить основаніемъ для того, чтобы составить *предположеніе* объ отравленіи ціанистымъ каліемъ, то явленія эти никакъ еще не могутъ служить доказательствомъ именно такого отравленія. Даже количественное опредѣленіе содержанія калія въ объэктѣ, 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 калія достаточно для того, чтобы убить человѣка.

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

(сулему). Профильтрованная жидкость можетъ быть выпарена досуха, и остатокъ при нагрѣваніи разложится на ртуть, ціанъ и параціанъ. Если нагрѣвать небольшую порцію остатка въ стеклянной трубочкѣ, то можно замѣтить характеристическій запахъ ціана.

§ 75. Въ оффицинальныхъ препаратахъ, внесенныхъ въ фармакопею подъ названіями *aqua amygdalarum* и *aq. laurocerasi*, находится, кромѣ синильной кислоты, и *масло горькихъ миндалей*. Производя 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 бо́льшимъ 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 эѳиромъ масло это переходитъ изъ воднаго раствора въ эѳирный (см. §§ 31, 46 и 61).

§ 76. При отравленіяхъ синильной кислотой, ціанистымъ каліемъ, ціанистымъ 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 судебнаго разбирательства дѣла или раньше, чѣмъ дойдетъ до мѣста переизслѣдованія, то должно предпочесть обработать дестиллатъ азотнокислымъ серебромъ и представить, какъ corpus delicti, осажденное ціанистое серебро. При отравленіи ціанистой ртутью, можно попытаться получить ядъ въ чистомъ видѣ для представленія высшей инстанціи.

§ 77. Если желаютъ синильную кислоту, получаемую изъ изслѣдуемаго объэкта, опредѣлить *количественно*, то должно изъ количества объэкта, отвѣшеннаго при соблюденіи вышеупомянутыхъ предосторожностей, отогнать всю синильную кислоту. Дестиллатъ 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°Ц. и, наконецъ, взвѣшенъ между двумя часовыми стеклами, вѣсъ которыхъ извѣстенъ. 100 чч. осадка соотвѣтствуютъ 20,1492 чч. безводной синильной кислоты, 49,4029 чч. ціанистаго калія 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 соединеній. Часть кислоты всегда разлагается.

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

Синильная кислота въ безводномъ состояніи представляетъ безцвѣтную жидкость, которая кипитъ уже при 26,5°, а при —15° затвердѣваетъ. Запахъ ея своеобразный. Вкусъ рѣзко горькій. Удѣльный вѣсъ ея при 18° =0,6917, удѣльн. вѣсъ пара =0,9476. Она горитъ слабымъ фіолетовымъ пламенемъ. Въ водѣ и спиртѣ синильная кислота растворяется во всѣхъ пропорціяхъ; водный растворъ имѣетъ меньшій удѣльн. вѣсъ, чѣмъ вода. При смѣшиваніи съ водою замѣчается пониженіе температуры. Водные растворы кислоты, напр., въ видѣ acidum hydrocyanatum фармакопеи, легко разлагаются, вообще тѣмъ легче, чѣмъ они разведеннѣе. Въ числѣ продуктовъ разложенія находятся: муравейнокислый амміакъ, ціанистый аммоній, вещества, окрашенныя въ бурый цвѣтъ, и т. д. Спиртные растворы также имѣютъ наклонность къ разложенію, хотя и въ меньшей степени, чѣмъ водные. Прибавленіе 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 калій (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 калій безцвѣтенъ и кристалличенъ; кристаллы принадлежатъ къ правильной системѣ, бо́льшею частью кубы. Онъ сильно гигроско-

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

пиченъ, въ водѣ растворимъ почти во всѣхъ пропорціяхъ, точно также и въ кипящемъ алкоголѣ, въ холодномъ труднѣе растворимъ. Растворы имѣютъ щелочную реакцію; при стояніи на воздухѣ издаютъ запахъ синильной кислоты и разлагаются произвольно тѣмъ легче, чѣмъ они разведеннѣе. И здѣсь продуктами разложенія являются муравейная кислота и амміякъ. Если ціанистый калій совершенно безводенъ, то въ индеферентной атмосферѣ можетъ быть безъ вреда нагрѣваемъ до раскаливанія. Только при бѣлокалильномъ жарѣ онъ улетучивается (появленіе ціанистаго калія между продуктами горѣнія доменныхъ печей). Будучи нагрѣтъ въ кислородной атмосферѣ, онъ превращается въ ціановокислое кали. Соль, приготовляемая для техническихъ цѣлей по способу Либиха (накаливаніе желтой кровяной соли, одной или съ прибавленіемъ поташа), содержитъ всегда ціановокислое кали [1]). Содержащій воду ціанистый калій подвергается при нагрѣваніи значительному разложенію. Растворъ его въ водѣ долженъ давать описанныя въ § 70 реакціи синильной кислоты и, кромѣ того, конечно, реакціи калійныхъ солей. Водный растворъ, въ соприкосновеніи съ желѣзомъ, растворяетъ послѣднее, при чемъ происходитъ желтая кровяная соль.

Ціанистый цинкъ (zincum cyanatum sine ferro) бѣлъ, трудно растворимъ въ водѣ, растворимъ въ избыткѣ ціанистаго калія. При растореніи соли въ разведенной сѣрной кислотѣ и при выдѣленіи нагрѣваніемъ всей синильной кислоты, должны обнаруживаться всѣ реакціи, свойственныя цинку.

Ціанистая ртуть кристаллизуется въ квадратныхъ призмахъ. Растворяется 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 ціанистымъ каліемъ и другими ціанистыми соединеніями легко растворимыя двойныя соединенія; въ такія-же соединенія вступаетъ съ хлористыми, бромистыми и іодистыми соединеніями. При нагрѣваніи даетъ, какъ уже сказано, ціанъ, ртуть и бурый, нелетучій параціанъ.

Двойная соль ціанистаго серебра и ціанистаго калія безцвѣтна, кристаллична, легко растворима въ водѣ. Будучи обработана соляной кислотой, выдѣляетъ синильную кислоту, при чемъ выпадаетъ хлористое серебро; при подкисленіи азотной кислотой разлагается, при чемъ половина синильной кислоты освобождается и выдѣляется ціанистое 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 параціанистаго серебра.

Двойная соль ціанистаго золота и ціанистаго калія безцвѣтна, въ водѣ растворима. Водный растворъ, обработанный избыткомъ сѣрной кислоты, выдѣляетъ синильную кислоту; при нагрѣваніи его въ теченіи нѣкотораго времени, бо́льшая часть ціана выдѣляется въ видѣ синильной кислоты, а золото осѣдаетъ въ чистомъ видѣ. Если выдѣленіе несовершенно, то нужно нагрѣть жидкость съ небольшимъ количествомъ щавелевой кислоты.

Двойная соль ціанистаго золота и ціанистаго калія, отвѣчающая окиси золота, имѣетъ желтый цвѣтъ, легко растворима.

Желѣзистоціанистый калій (желтая кровяная соль, kalium ferrocyanatum, kali borussicum, kali zooticum) кристаллизуется въ желтоватыхъ квадратныхъ

[1]) Находится въ торговлѣ бо́льшею частью въ видѣ безцвѣтныхъ палочекъ. Впрочемъ, соли ціановой кислоты могутъ быть считаемы, по Рабюто, безвредными.

октаэдрахъ, съ тремя атомами кристаллизаціонной воды, которую теряетъ 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 ціанистый калій. Будучи обработанъ соляной кислотой и эѳиромъ, даетъ бѣлый, кристаллическій осадокъ желѣзистоціанистаго водорода, быстро синѣющаго на воздухѣ. Концентрированная сѣрная кислота разлагаетъ желтую кровяную соль съ выдѣленіемъ окиси углерода, углекислоты и сѣрнистой кислоты. Азотная кислота превращаетъ его въ нитропруссидныя соединенія. Хлоръ, а также озонъ превращаютъ его въ красную кровяную соль, которая, однако, при избыткѣ хлора, снова разлагается. Водный растворъ желтой кровяной 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 кисломъ виннокаменнокисломъ амміякѣ и притомъ растворы со щелочами безцвѣтны, съ щавелевой кислотой имѣютъ синій цвѣтъ, а съ виннокаменнокислымъ амміякомъ — фіолетовый. Съ цинковымъ купоросомъ желтая кровяная 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 амміякѣ, растворимъ въ разведенномъ калійномъ щелокѣ; ртутный осадокъ нерастворимъ ни въ томъ, ни въ другомъ, но чернѣетъ въ прикосновеніи съ обѣими жидкостями. Серебренный осадокъ студенистъ, растворимъ въ амміякѣ и калійномъ щелокѣ. Съ растворомъ уксуснокислой окиси урана желтая кровяная соль даетъ красивый краснобурый осадокъ, съ растворомъ мѣднаго купороса—также краснобурый осадокъ, съ амміачнымъ растворомъ послѣдней соли — желтый кристаллическій осадокъ. Чистыя соли закиси желѣза даютъ, съ растворомъ желтой кровяной соли, въ началѣ бѣлый осадокъ, который, однако, на воздухѣ вскорѣ синѣетъ.

Если желаютъ испытать желтую кровяную соль на примѣсь ціанистаго калія, то должно обработать измелченную въ порошокъ соль крѣпкимъ алкоголемъ. Ціанистый калій переходитъ въ растворъ, остатокъ отъ выпариванія котораго долженъ дать реакціи ціанистаго калія.

Берлинская лазурь (желѣзистоціанистое желѣзо, coeruleum berolinense, parisiense etc.), какъ уже выше сказано, нерастворима въ водѣ и разведенныхъ минеральныхъ кислотахъ, растворима въ растворахъ щавелевой кислоты и въ виннокаменнокисломъ амміякѣ. Растворимость ея въ щавелевой кислотѣ примѣняется для приготовленія синихъ чернилъ. Такія чернила, по содержанію щавелевой кислоты, должны дѣйствовать ядовито. Берлинская лазурь обладаетъ яркимъ синимъ цвѣтомъ. При растореніи ея въ разведенномъ растворѣ ѣдкой щелочи снова происходитъ желтая кровяная 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 произвести реакціи на цинкъ, то должно прежде удалить ціанъ накаливаніемъ или дѣйствіемъ хлорнокислаго кали и соляной кислоты.

Желѣзоціанистый калій (красная кровяная 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 алкоголѣ онъ нерастворимъ. Водный растворъ въ началѣ имѣетъ краснобурый цвѣтъ, но вскорѣ, вслѣдствіе разложенія, становится зеленоватобурымъ. Соль эта обладаетъ сильнымъ окисляющимъ дѣйствіемъ; она выдѣляетъ іодъ изъ іодистаго калія. Возстанавливающія вещества (напр. амальгама натрія) превращаютъ ее въ желтую кровяную соль. Озонъ, хлоръ, азотная и сѣрная кислоты разлагаютъ ее. Соляная кислота и эѳиръ выдѣляютъ бурый кристаллическій, весьма легко разлагающійся, желѣзоціанистый водородъ. 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 (турнбёлевую лазурь). Въ тѣлѣ описываемое соединеніе возстановляется въ желтую кровяную соль и въ такомъ видѣ выводится изъ организма.

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

§ 79. Дѣйствіе *роданистаго калія*, 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 калія. Невѣроятно, чтобы было уже наблюдаемо отравленіе человѣка. Относительно значенія случая, цитированнаго 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 соотвѣтствовали 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, развивающихся при сожиганіи этихъ змѣй, главной вредной составной частію является тоже ртуть.

[1]) L. c., стр. 227.

§ 80. Если бы случилось производить изслѣдованіе, при которомъ предполагалось бы отравленіе роданистымъ каліемъ или какимъ-либо другимъ растворимымъ роданистымъ соединеніемъ, то лучше всего извлекать объэктъ водою, подкислять процѣженную вытяжку соляной кислотой и обработывать растворомъ полуторнохлористаго 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 калій* безцвѣтенъ, кристалличенъ, легко растворимъ въ холодной водѣ, а также въ кипящемъ алкоголѣ. При расплавливаніи его онъ становится съ повышеніемъ температуры бурымъ, зеленымъ и, наконецъ, синимъ (цвѣта индиго); при охлажденіи снова дѣлается безцвѣтнымъ. Водный растворъ не можетъ быть долго сохраняемъ безъ разложенія. Соляная кислота въ началѣ выдѣляетъ безцвѣтный роданистый водородъ, но вскорѣ, при избыткѣ кислоты, продуктъ этотъ переходитъ въ желтую, трудно растворимую въ водѣ, пертіоціановую кислоту (ксантановодородная кислота). Хлоръ выдѣляетъ изъ водныхъ растворовъ роданистаго калія оранжевый псёйдосѣрнистый 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 калія.

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

§ 82. *Роданистый аллилъ* (эѳирное 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 кишекъ, 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 отдѣлившагося эпителія; 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 объэкта при соблюденіи предосторожностей, изложенныхъ при описаніи эѳирныхъ маселъ (§§ 30 и 46). Горчичное масло, перешедшее въ дестиллатъ вмѣстѣ съ водою, извлекаютъ затѣмъ эѳиромъ.

§ 84. Описываемое вещество безцвѣтно, но постепенно буреетъ на воздухѣ. Въ водѣ тонетъ, но растворяется въ ней весьма трудно. Растворяется въ алкоголѣ и эѳирѣ. Кипитъ при 148°, но уже и при обыкновенной температурѣ улетучивается весьма быстро. Пары, обладающіе своеобразнымъ запахомъ, сильно раздражаютъ слёзные органы и вызываютъ чиханіе. На кожѣ горчичное масло образуетъ пузыри. Калійный щелокъ разлагаетъ его на синаполинъ, сѣрнистый калій и углекислое кали.

Прибавленіе.

§ 85. *Соляная*, *уксусная* и *муравейная кислоты* только въ незначительной своей части отдѣляются перегонкой; это нужно знать, предполагая, что мы желаемъ беречь объэктъ, 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 разсмотрѣть прежде всего нѣкоторыя вещества, которыя, какъ, наприм., *плавиковая кислота*, *окись азота*, *углекислота*, *окись углерода*, *сѣроводородъ* и *сѣрнистая кислота*, всегда или бо́льшею частію будутъ интересовать насъ, какъ примѣси къ атмосферному воздуху, обусловленныя особенными мѣстными причинами.

Фтористоводородная кислота (плавиковая кислота) и фтористый кремній.

§ 86. Первое, чрезвычайно ѣдкое, вещество, употребляемое, какъ извѣстно, для разъѣданія стекла, нѣсколько разъ было причиной отравленій, зависѣвшихъ до сихъ поръ бо́льшею частію отъ неосторожнаго вдыханія его паровъ. Хотя плавиковая кислота, по своему сильно раздражающему дѣйствію на слизистыя оболочки, можетъ даже причинить смерть, но химическое доказательство совершившагося отравленія невозможно, такъ какъ нѣтъ средства, которое давало бы возможность открывать небольшія количества плавиковой кислоты при одновременномъ присутствіи посторонннихъ 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 узнанъ 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 газообразный фтористый кремній на воздухѣ образуетъ замѣтное облако. Съ водою онъ распадается на кремнефтористоводородную кислоту, обладающую рѣзкой кислой реакціей, и на выдѣляющуюся студенистую кремневую кислоту. Водный растворъ кремнефтористо-водородной кислоты характеризуется студенистымъ осадкомъ, который онъ производитъ въ растворахъ калійныхъ 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 дѣйствіи 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 испражненій,

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 каліемъ.

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 серьёзныя 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 обоихъ 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, 1865.

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 ею 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 накоплятся 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 къ 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 a 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 субъэкта 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 Сѣченова, Шефера и Щелкова, находящимся въ протоколахъ засѣданій Вѣнской Академіи (т. 38, 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 обусловливается

особенный цвѣтъ крови, довольно сходный съ цвѣтомъ сиропа изъ полеваго мака (syrupus rhoeados) [1]).

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

Углекислота есть безцвѣтный газъ раздражающаго кисловатаго запаха и вкуса. При сильномъ давленіи или при очень низкой температурѣ она сгущается въ безцвѣтную жидкость, упругость пара которыя при —20°=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 млм. давленія) = 1,529, коэффиціентъ расширенія, по Магнусу, = 0,369087 (по Реньо, 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 больше (приблизительно втрое), чѣмъ въ водѣ. Растворы углекислоты временно окрашиваютъ синюю лакмусовую бумагу въ красноватый цвѣтъ. При пропусканіи въ растворы ѣдкихъ 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. Растворимыя 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, вводятъ въ цилиндръ нѣсколько куб. сант. калійнаго щелока (1 : 2) и по прошествіи ¼ ч., осторожно взбалтывая по временамъ жидкость въ цилиндрѣ, замѣчаютъ уменьшеніе объема газовой смѣси, приблизительно соотвѣтствующее количеству поглощенной углекислоты. Точное количественное опредѣленіе углекислоты въ газовыхъ смѣсяхъ [2])

[1]) См. статью *Гейденгейна* въ Arch. f. physiol. Heilkunde, т. 1, стр. 250.

[2]) Здѣсь я имѣю въ виду только смѣси углекислоты съ атмосернымъ 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 калійнымъ щелокомъ, и затѣмъ снова высушенными) служитъ 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 хорошо 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.

[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 вышеозначеннымъ 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 чечевичнаго зерна) и свободны отъ мелкаго порошка. Просасываніемъ воздуха должно убѣдиться, что прохожденіе его нигдѣ незатруднено.

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 млм. барометрическаго давленія, объемъ равный 505,26 куб. сант. [1]). Помощію формулы:

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

въ которой v есть объемъ найденнаго количества углекислоты при 0° и 760 млм., t температура, наблюдаемая во время опыта, а b высота барометра, достигаютъ 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.

Эвдіометрическое опредѣленіе углекислоты предложено было Бунзеномъ. 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 эвдіометрѣ. Способъ этотъ съ выгодой примѣнимъ особенно тамъ, гдѣ должны быть изслѣдуемы газовыя смѣси, богатыя 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 указаній для собиранія газовыхъ смѣсей, я ссылаюсь на сочиненіе Бунзена [1]).

Способъ, данный 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 стклянка извѣстной ёмкости (около 5—6 литр.) наполняется подлежащимъ изслѣдованію воздухомъ, и затѣмъ углекислота поглощается взбалтываніемъ съ точно измѣреннымъ объемомъ баритовой воды извѣстной концентраціи. Титрованіемъ оставшагося ненасыщеннымъ ѣдкаго барита щавелевой кислотой легко находятъ количество углекислоты, заключающееся въ изслѣдуемомъ воздухѣ. Наполненіе стклянки испытуемымъ воздухомъ совершается въ изслѣдуемомъ помѣщеніи, причемъ онъ довольно долго (не менѣе 5 минутъ) вдувается въ нее посредствомъ раздувательнаго мѣха, наконечникъ котораго удлиняется стеклянной трубкой, доходящей до дна стклянки. Въ тоже время должно озаботиться, чтобы въ горлышкѣ стклянки, черезъ которое проходитъ стеклянная трубка, оставался свободный промежутокъ для выхода находящагося въ ней воздуха. Когда мы увѣрены, что весь воздухъ, находившійся прежде въ стклянкѣ, вытѣсненъ изслѣдуемымъ воздухомъ, то въ нее вливаютъ, смотря потому бо́льшее или меньшее количество углекислоты можетъ быть ожидаемо, отъ 15 до 50 куб. сант. протитрованнаго баритоваго раствора, закрываютъ стклянку 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 устонавливаютъ обыкновенно такъ, чтобы 1 куб. сант. его соотвѣтствовалъ 1 куб. сант. нормальнаго раствора щавелевой кислоты. Послѣдній содержитъ въ литрѣ 2,8636 грм. чистой щавелевой кислоты; каждый куб. сант. его соотвѣтствуетъ 1 миллиграмму углекислоты. Если, напр., въ стклянку, 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 находившаяся въ стклянкѣ углекислота соотвѣтствуетъ 12 куб. сант. раствора щавелевой кислоты, такъ что вся стклянка или 5 литровъ находившагося въ ней воздуха содержали 12 миллиграммъ углекислоты. Указателемъ при титрованіи баритоваго раствора служитъ куркумовая бумага, на которую помѣщаютъ по каплѣ послѣ каждаго 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 приготовляется изъ шведской фильтровальной бумаги, смачиваемой настойкой куркумы. Послѣдняя должна быть растворена въ спиртѣ, свободномъ отъ всякой кислоты.—Растворъ щавелевой кислоты долженъ быть сохраняемъ въ маленькихъ стклянкахъ (вмѣстимостью около 100 куб. сант.) и притомъ въ темнотѣ; подъ вліяніемъ свѣта столь разведенные растворы щавелевой кислоты постепенно разлагаются. Баритовая вода, титръ которой устонавливается 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 стклянкахъ, откуда они берутся въ пипетки изъ сифона съ зажимнымъ краномъ, тогда какъ входящій воздухъ проходитъ предварительно чрезъ кусочки пемзы, смоченные калійнымъ 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 ея 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 l. c.). По крайней мѣрѣ часть окиси углерода остается въ крови отравленныхъ ею животныхъ неразложившеюся въ теченіи нѣсколькихъ дней.

§ 95. При пропусканіи кислорода или атмосфернаго воздуха чрезъ 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 Кирхгофера, 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 Pfeufer's Zeitschr. für rat. Med., 1858 и *Навроцкаго* въ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem., т. 1, стр. 117.—О припадкахъ отравленія окисью углерода см. у *Клебса* въ Arch. für path. Anat., т. 32, стр. 451 и у *Лелорена* въ Gazette méd. de Strasbourg, 1868, № 2.

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

[5]) См. Arch. f. path. Anat., т. 34, стр. 244; а также возраженіе Эйленберга въ Berliner klin. Wochenschr., 1866, № 22.

Кровь отравленныхъ окисью углерода отличается ярко-краснымъ, иногда почти розовымъ, цвѣтомъ [1]). Въ пѣнѣ бычачьей 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 изчезаютъ 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 C 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 дѣйствію 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 водой. 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. Zeitschr. 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 кирпичнокрасный свертокъ, тогда какъ въ обыкновенной крови послѣдній имѣетъ сѣроватобурое окрашиваніе. Дефибринированная 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 синильной кислотой, даетъ при подобныхъ условіяхъ грязнобурое окрашиваніе); хлористый аммоній, хлористый натрій, хлористый барій, хлористый свинецъ и полухлористое олово окрашиваютъ туже 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 бо́льшую 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. Амміякъ и сѣроводородъ могли бы, конечно, также дать черный осадокъ въ растворѣ хлористаго палладія, но при повтореніи опыта всегда можно предварительно удалить амміякъ 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 2½ объема раствора хлористаго кальція (1:3).

опасаются присутствія амміяка или сѣроводорода, чрезъ подобныя-же стклянки, 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 амміякѣ 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 papier maché, 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 вспышками вводимаго гремучаго газа. Въ этомъ отношеніи я ссылаюсь на упомянутое выше руководство Бунзена.

Если пропускать окись углерода чрезъ умѣренно концентрированный растворъ хромовой кислоты, то уже при обыкновенной температурѣ она вполнѣ превращается въ углекислоту (К. Людвигъ). Этой реакціей можно бы, быть можетъ, воспользоваться для количественнаго опредѣнія 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 пемзы, 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 примѣшано въ значительномъ количествѣ къ атмосферному воздуху и за тѣмъ, будучи вдыхаемо, дѣйствуетъ на человѣка и животныхъ въ высшей степени вредно. Относительно нахожденія его здѣсь должно указать только на содержаніе сѣроводорода въ газахъ, развивающихся при гніеніи органическихъ веществъ (клоаки), далѣе въ газахъ, выдѣляемыхъ животными, и въ продуктахъ нѣкоторыхъ техничискихъ производствъ (сѣроводородъ въ неочищенномъ свѣтильномъ газѣ и т. д.).

§ 100. По видимому, и при отравленіяхъ сѣроводородомъ происходитъ особаго рода дѣйствіе его на кровь. Послѣдняя послѣ смерти бо́льшею частію оказывается темнокрасною и даже синевато-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 оксигэмоглобина, еще третью, лежавшую между линіями C и D и соотвѣтствовавшую, вѣроятно, полосѣ, появляющейся подъ вліяніемъ сѣрнистаго аммонія. 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 распознованія отравленія сѣроводородомъ.

---

[1]) См. также у *Греана* въ Comp. rend., 1873, т. 76, стр. 233.

[2]) Т. е., подвергнутой дѣйствію сѣроводорода внѣ тѣла.

§ 101. Непосредственное опредѣленіе сѣроводорода, находящагося 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 отъискивается въ желудкѣ сѣрнистыя соединенія калія 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. Полированныя мѣдныя или серебренныя 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 амміячнымъ растворомъ нитропруссиднаго натрія окрашивается въ фіолетово-синій цвѣтъ. Если пропускать испытуемый воздуха помощію аспиратора чрезъ сосуды, наполненные вышеназванными 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 =1,178. Сильнымъ давленіемъ или отнятіемъ тепла онъ можетъ быть полученъ въ жидкомъ и даже твердомъ видѣ. Вода растворяетъ его довольно легко (при +10°, его коэффиціентъ поглощенія =3,5858); алкоголь поглощаетъ его въ гораздо бо́льшемъ количествѣ. Водный растворъ легко разлагается въ присутствіи атмосфернаго воздуха, съ выдѣленіемъ сѣры. Сѣроводородъ окрашиваетъ въ красный цвѣтъ синій лакмусъ. Будучи зажженъ, онъ сгораетъ синимъ пламенемъ въ сѣрнистую кислоту и воду. Бо́льшая часть основаній (калій, натръ, окись свинца) поглощаютъ сѣроводородъ съ образованіемъ сѣрнистыхъ металловъ; болѣе сильныя окисляющія вещества (азотная,

хромовая кислота и т. д.) разлагаютъ 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 возстановляются сѣроводородомъ въ соли закиси. Объ отношеніи сѣроводорода къ остальнымъ металлическимъ растворамъ будетъ сказано ниже (§§ 341—343), равно какъ и объ распознаваніи важныхъ для насъ сѣрнистыхъ соединеній.

§ 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). Стеклянныя трубки, по которымъ газъ долженъ входить въ стклянки, должны оканчиваться близь дна послѣднихъ, чтобы газъ проходилъ черезъ возможно высокій слой жидкости. Газъ долженъ проходить чрезъ жидкость медленно, маленькими пузырьками. По прохожденіи черезъ аппаратъ необходимаго количество газа, содержимое обѣихъ стклянокъ обработывается 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 стклянку 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 стклянку [3]). Отъ фильтрата берутъ 100 куб. сант. и опредѣляютъ въ немъ оставшуюся неразложенной мышьковистую кислоту титрованіемъ іоднымъ растворомъ. Съ этою цѣлью прежде всего свободная ки-

[1]) Lehrb. d. Titrirmethode., 2 Aufl., стр. 303.

[2]) Ѣдкій 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 стклянкѣ, какъ это чаще случается, не образуется осадка, то содержимое ея болѣе не употребляется. Если же осадокъ образуется, то передъ разведеніемъ водою обѣ жидкости смѣшиваются.

слота насыщается чистымъ углекислымъ натромъ, затѣмъ къ жидкости прибавляется нѣсколько капель крахмальнаго клейстера (1 часть крахмала, сваренная со 100 чч. перегнанной воды) и, наконецъ, до тѣхъ поръ прибавляютъ протитрованнаго іоднаго раствора (12,7 грам. чистаго іода, растворенныхъ помощію 18 грм. іодистаго калія, свободнаго отъ іодноватой кислоты, въ 1 литрѣ 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. сан. послѣдняго отвѣчаетъ 0,00255 грм. 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. мышьковаго раствора, остались ненасыщенными. Сѣроводородомъ потреблено, стало быть, $30 - 12 = 18$ куб. сант. мышьяковаго раствора; слѣдовательно, въ изслѣдованномъ количествѣ воздуха содержится $18 \times 0{,}00255$ грм. сѣроводорода, т. е., 0,0459 грм. При 760 млм. барометрическаго давленія и при 0° 1 литръ сѣроводорода вѣситъ 1,53 грм. Если бы при одномъ опытѣ взятый мышьяковый растворъ былъ вполнѣ разложенъ сѣроводородомъ, то слѣдовало бы, конечно, произвести второй опытъ съ бо́льшимъ количествомъ этого раствора.

Сѣрнистая кислота (сѣрнистый ангидридъ).

§ 105. Вещество это при обыкновенной температурѣ также газообразно и также можетъ встрѣчаться, какъ примѣсь къ атмосферному воздуху, сообщаясь 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 отечной). Кромѣ того, заслуживаетъ вниманія дѣйствіе ея на кровь, которая послѣ смерти имѣетъ грязноватый, бурокрасный цвѣтъ; кровяныя тѣльца неизмѣнены (см. у Эйленберга). Если и вѣроятно, что сѣрнистая кислота дѣйствуетъ вредно главнымъ образомъ по своему сродству 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 = 2,255. 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 сѣрнистой кислоты). Алкоголемъ она поглощается въ гораздо бо́льшемъ 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 сулему 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 амміяка, ни сѣроводорода. На многія органическія вещества сѣрнистая кислота дѣйствуетъ обезцвѣчивающимъ образомъ (фернамбукъ). Растворъ іодноватокислаго 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 сѣрнистой 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 крахмальнаго клейстера. Реакціей этой пользуются для *количественнаго опредѣленія* сѣрнистой кислоты, и именно въ водныхъ растворахъ. 1 куб. сант. іоднаго раствора, описаннаго въ § 104, соотвѣтствуетъ 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 амміяка легко растворимы въ водѣ; соли магнезіи, 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, выдѣляютъ 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 галоидовъ.

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 предъидущей 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 примѣняемой 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 техникѣ, которыя, какъ напр. *хлорная известь*, *Лабарракова вода* (хлорноватистокислый натръ и хлористый натрій) и *Жавелева вода* (хлорноватистокислое кали и хлористый калій), выдѣляютъ хлоръ и одинаково 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, кровянистая мокрота и т. д. суть бо́льшею частію первые признаки происшедшаго отравленія, въ дальнѣйшемъ теченіи котораго замѣчаются болѣе или менѣе явственно выраженныя явленія воспаленія гортани и бронхъ или же пнѣймоніи. Припадки эти сводятся на химическія измѣненія тканей, подвергнувшихся дѣйствію хлора. Брикъ [1]) (Bryk) утверждаетъ, что на нихъ образуется тонкій, расплывающійся струпъ и что пораженные эпителій 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 кишекъ, 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, однако-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 свободнаго 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 соединеній. Впрочемъ, въ цитируемомъ ниже случаѣ, въ Дублинѣ, наблюдали запахъ хлора при вскрытіи черепной полости.

§ 113. Такъ какъ уже относительно небольшія количества свободнаго 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 напитку, то и тогда онъ скоро разлагается и ускользаетъ отъ опредѣленія. Легче уже удается опредѣленіе въ томъ случаѣ, когда произошло отравленіе (напр., по ошибкѣ) однимъ изъ вышеназванныхъ бѣлильныхъ соединеній. Хотя до сихъ поръ также немного наблюдалось подобныхъ случаевъ [1]), но такъ какъ всѣ эти соединенія 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 припадки, какъ и при послѣднемъ. Дѣйствіе этихъ соединеній обнаруживается медленнѣе; 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 кишекъ остатокъ неразложившагося яда, въ особенности же когда это была хлорная известь. При подобныхъ условіяхъ должно обращать вниманіе на запахъ хлора или

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

[1]) Объ отравленіи Жавелевой водой см. у Тардьё-Руссена.

хлорноватистой кислоты, которымъ должны обладать названныя вещества. При обливаніи части одного изъ послѣднихъ разведенной сѣрной кислотой, запахъ хлора долженъ обнаруживаться явственнѣе, особенно при нагрѣваніи; иногда можетъ быть замѣченъ зеленоватожелтый цвѣтъ хлорнаго газа, при чемъ, однако, можно впасть и въ ошибку. Если въ изслѣдуемомъ объэктѣ 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 выдѣлить хлоръ. При отравленіи бѣлильными солями должно бы также изслѣдовать объэктъ на ненормально большое содержаніе солей извести, кали или натра.

§ 114. Если желаютъ опредѣлить присутствіе свободнаго хлора въ данномъ *воздухѣ* [1]), то прежде всего должно обращать вниманіе на *характеристическій запахъ*, замѣтный даже при большомъ разведеніи. Цвѣтъ газа можетъ быть замѣченъ только въ смѣсяхъ, весьма богатыхъ хлоромъ. Полоска бумаги, пропитанная растворомъ іодистаго калія и крахмальнымъ клейстеромъ, въ атмосферѣ, содержащей хлоръ, тотчасъ-же синѣетъ. 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 амміяка (отличіе отъ сѣрнистаго серебра).

§ 113. *Хлоръ* при обыкновенной температурѣ газообразенъ, имѣетъ зеленовато-желтый цвѣтъ, своеобразный запахъ и вкусъ. Удѣльный вѣсъ хлора при обыкновенной температурѣ =2,453. При —40° онъ сгущается въ темно-желтую жидкость. Вода при +8° 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 щиплющій вкусъ. Оффицинальная по фармакопеѣ хлорная вода должна содержать въ 1 унціи 2 грана хлора.

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

Она весьма непостоянна, весьма быстро разлагается подъ вліяніемъ свѣта, при чемъ происходитъ соляная кислота. На органическія краски (индиго, лакмусъ) она дѣйствуетъ также, какъ свободный хлоръ, точно также разлагаетъ іодистый калій и, слѣдовательно, окрашиваетъ въ синій цвѣтъ іодный клейстеръ. При взбалтываніи со ртутью она должна терять свой запахъ и остальныя реакціи хлора. При обработкѣ избыткомъ амміяка, затѣмъ азотной кислотой до кислой реакціи и, наконецъ, азотнокислой 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 считаема соединеніемъ хлорноватистокислой извести и хлористаго кальція, къ которому всегда примѣшано бо́льшее 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, первыя двѣ изъ названныхъ ея составныхъ частей (и хлорноватокислая известь) легко переходятъ въ растворъ, тогда какъ бо́льшая часть гидрата извести и углекислой извести остается нерастворенною. Уже и водная вытяжка дѣйствуетъ обезцвѣчивающимъ образомъ на лакмусъ и индиго; съ разведенной сѣрной кислотой она выдѣляетъ хлоръ, количество котораго соотвѣтствуетъ суммѣ хлора, входящаго въ составъ хлорноватистокислой (и хлорноватокислой) извести, а также и хлористаго кальція. Соляная кислота выдѣляетъ 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 (дѣятельнаго) 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 реакціи, свойственныя вообще соединеніямъ кальція (§§ 523, 539 и 541).

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

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 покрытыми черноватымъ налетомъ, какъ бы выдубленными. Печень была гиперэмированна; 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 желѣзъ и т. д. онъ находится въ видѣ бромистыхъ металловъ, а именно калія, 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 тоже время при вырытыхъ трупахъ можно доказать, что соединеніе это не попало въ объэктъ случайно.

§ 119. Для *открытія* брома прежде всего должно испробовать, не отдѣляетъ ли объэктъ при нагрѣваніи самъ собою свободнаго брома, и въ послѣднемъ случаѣ отдѣлить его перегонкой. Если же весь бромъ вступилъ уже въ химическія соединенія, то изслѣдуемый объэктъ обработывается двухромокислымъ 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 явственно щелочной реакціи. Такіе органы, какъ печень и пр., на сколько возможно, высушиваются съ прибавленіемъ калійнаго 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 бо́льшихъ 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 мочею, распадаются на мелкіе шарики, которые весьма трудно снова сливаются [1]).

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

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

---

[1]) Apoth., Jahrg. 6, стр. 358.

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

1) Часть ея осторожно по каплямъ обработывается хлорной водой до появленія совершенно яснаго 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 Фрезеніусу [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 обработывается азотнокислымъ серебромъ. Долженъ произойти почти безцвѣтный творожистый осадокъ, темнѣющій при дѣйствіи свѣта, трудно растворимый въ разведенной азотной кислотѣ и амміякѣ; 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 желтоватобурымъ окрашиваніемъ.

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

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

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

снова нагрѣваютъ ее до расплавленія ея содержимаго и тогда пропускаютъ въ нее струю сухаго хлора. По прошествіи около 20 минутъ, пропусканіе хлора прекращается; оставшійся въ трубкѣ хлоръ вытѣсняется атмосфернымъ воздухомъ, трубка охлаждается и взвѣшивается. Затѣмъ пропусканіе хлора повторяется такимъ-же образомъ до тѣхъ поръ, пока два послѣдовательныхъ взвѣшиванія не дадутъ совершенно одинаковаго результата. Тогда бромъ осадка совершенно замѣщенъ хлоромъ, а такъ какъ атомный вѣсъ этихъ элементовъ относится, какъ 80:35,5, то содержимое трубки сдѣлается соотвѣтственно легче. Помножая замѣченное уменьшеніе вѣса на 4,223, получимъ въ произведеніи количество находившагося въ осадкѣ бромистаго серебра.

Легче, чѣмъ нагрѣваніемъ въ струѣ хлора, можно достигнуть (по Виттштейну) той-же цѣли, если жидкость, осаждаемую азотнокислымъ серебромъ, раздѣлить предварительно на двѣ части и произвести въ нихъ осажденіе отдѣльно. Осадокъ изъ первой порціи (назовемъ его чрезъ А) промывается, высушивается и взвѣшивается; онъ соотвѣтствуетъ общему количеству хлористаго и бромистаго серебра, выдѣленнаго данной жидкостью. Вторая порція также осаждается, осадокъ отфильтровывается, промывается въ темнотѣ и затѣмъ еще влажнымъ помѣщается въ растворъ бромистаго калія [1]) (1 : 9), въ которомъ остается часъ при температурѣ около 40°. По истеченіи этого времени осадокъ (назовемъ его черезъ В) снова отфильтровывается, промывается, высушивается и также взвѣшивается. Если вѣсъ осадковъ А и В одинаковъ, то уже a priori въ нихъ можетъ содержаться только бромъ, но не хлоръ. Въ случаѣ присутствія хлора осадокъ В, превращенный вслѣдствіе настаиванія съ бромистымъ каліемъ въ чистое бромистое серебро, долженъ быть тяжелѣе. Вычисляютъ количество хлористаго серебра, эквивалентное осадку В. Разность въ вѣсѣ послѣдняго и осадка А, содержащаго и хлоръ, и бромъ, помножается на 1,795; произведеніе соотвѣтствуетъ количеству брома, содержащагося въ осадкѣ. Оно должно быть помножено на 2 для того, чтобы получить общее количество брома, находящееся въ веществѣ, подвергнутомъ изслѣдованію [2]).

Если бы въ изслѣдуемомъ веществѣ имѣлось очень много хлора и только немного брома, то повторнымъ осажденіемъ можно получить осадокъ, болѣе богатый бромомъ. Первыя порціи азотнокислаго серебра, попадающія въ жидкость, осаждаютъ только бромъ и только тогда, когда уже весь бромъ перейдетъ въ осадокъ, начинаетъ осаждаться хлоръ. Само собою понятно, что, употребляя способъ опредѣленія Виттштейна, должно къ обѣимъ половинамъ жидкости прибавлять совершенно одинаковыя количества раствора серебра.

[1]) Берется столько бромистаго калія, чтобы по меньшей мѣрѣ на 6 чч. серебренаго осадка приходилось 5 чч. перваго. Избытокъ бромистаго калія не вредитъ.

[2]) См. статью *Виттштейна* въ Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 2, стр. 157.

§ 123. *Бромистыя соединенія*, изъ которыхъ должно назвать употребляемые въ медицинѣ: *бромистый калій* [1]) и *бромистый натрій* и примѣняемыя въ фотографіи *бромистыя соединенія цинка* и *кадмія*, извлекаются изъ объэкта настаиваніемъ съ водою и при перегонкѣ съ хромокислымъ кали и сѣрной кислотой выдѣляютъ бромъ. Основанія двухъ послѣднихъ изъ названныхъ солей открываются уже при изслѣдованіи на неорганическіе яды. Бромовато-кислыя соли сходны по своему дѣйствію съ соотвѣтственными хлорноватокислыми солями, но до сихъ поръ еще не получили никакого практическаго примѣненія [2]).

§ 124. *Бромъ* (bromum) при обыкновенной температурѣ представляетъ жидкость красноватобураго цвѣта. Затвердѣваетъ между —18° и —25° въ кристаллическую массу, имѣющую сходство съ іодомъ. Уже при обыкновенной температурѣ выдѣляетъ красные пары; точка кипѣнія его лежитъ при +47°. При +15° 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° выдѣляетъ кристаллическій гидратъ брома. Въ алкоголѣ онъ болѣе растворимъ, чѣмъ въ водѣ, но еще болѣе въ эѳирѣ, хлороформѣ и сѣрнистомъ углеродѣ. Такіе растворы имѣютъ темнооранжевый цвѣтъ. Эѳирный растворъ обнаруживаетъ еще желтое окрашиваніе при взбалтываніи съ 10 куб. стм. воднаго раствора, содержащаго 1:10000. Въ прежнее время эта эѳирная проба преимущественно употреблялась для открытія брома. Въ настоящее же время избираютъ для этой цѣли хлороформъ или сѣрнистый углеродъ, такъ какъ растворы ихъ окрашиваются сильнѣе. Чистый бромъ не окрашиваетъ крахмала, но если онъ содержитъ слѣды іода, что бываетъ въ большинствѣ случаевъ, то крахмалъ окрашивается въ желтовато-бурый цвѣтъ. При обработкѣ ѣдкимъ кали бромъ обезцвѣчивается, при чемъ происходитъ бромистый калій и бромноватокислое кали. Послѣднее при прокаливаніи обращается въ бромистый калій.

Послѣдній (kalium bromatum) кристаллизуется въ кубахъ Удѣльный вѣсъ =2,415. Легко растворимъ въ водѣ, растворимъ также въ спиртѣ. Водный растворъ имѣетъ соленый вкусъ. При краснокалильномъ жарѣ бромистый калій 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 выдѣляется нѣкоторое количество бромистаго водорода и остаются основныя бромистыя соединенія.

---

[1]) Объ отравленіи бромистымъ каліемъ см. Gaz. hebdomad. de méd., 1868, n° 17 и Boston med. a. surg. Journ., 1868, стр. 282.—По введеніи въ тѣло бромистыя соединенія медленно выдѣляются мочею. См. тамъ-же и въ Comp. 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). Послѣдній 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 ѣдкимъ кали хлористый бромъ даетъ бромноватокислое кали и хлористый калій.

Іодъ.

§ 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 обширномъ 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* (jodum) и употребительныхъ медицинскихъ препаратовъ, въ которыхъ онъ содержится (*tinctura jodi*, *іодовый растворъ Люголя*, т. е., іодъ, растворенный въ водѣ помощію іодистаго калія, *іодный глицеринъ* и т. д.), здѣсь должно назвать еще нѣсколько *соединеній* іода, которыя также находятъ себѣ примѣненіе въ медицинѣ или техникѣ. 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*, *amylum jodatum*. 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 пріемахъ переносятся безъ вреда и потому тогда только могутъ быть предметомъ изслѣдованія на яды, когда встрѣчаются въ весьма большихъ количествахъ: *іодистый калій*, *іодистый аммоній*, *іодистый натрій*.

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

окрашиваніе; 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 окрашиваніе. Если въ нихъ находятся въ тоже время вещества, содержащія крахмалъ, то послѣднія обусловливаютъ синеватое окрашиваніе, свойственное образующемуся при этомъ іодистому крахмалу.

При остромъ отравленіи іодомъ смерть наступаетъ при явленіяхъ остраго воспаленія желудка и кишекъ. При вскрытіи слизистая оболочка кишекъ является отчасти разрушенной и покрытой язвами, на краяхъ которыхъ замѣтно еще буровато-желтое окрашиваніе. Ядъ, введенный въ видѣ свободнаго іода, едва ли переходитъ въ такомъ видѣ въ кровь, но превращается предварительно въ іодистый натрій или іодистый калій, вмѣстѣ съ которыми всегда должны образоваться и іодноватокислыя соли соотвѣтственныхъ основаній. Если отравленіе іодомъ не имѣло смертельнаго исхода, то должно ожидать, что ядъ выведется изъ тѣла въ формѣ только-что названныхъ соединеній. Рисъ утверждетъ, 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 соединенія 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 отдѣленій, какъ-то: слюна, желчь, молоко, околоплодная жидкость, содержатъ въ подобныхъ случаяхъ іодистыя соединенія. А такъ какъ нѣкоторыя изъ нихъ выдѣляются въ кишечный каналъ, то они снова принимаются въ кровь и затѣмъ снова выдѣляются частью съ мочею, частью съ отдѣленіями. Въ каловыхъ массахъ іодистыя соединенія встрѣчаются бо́льшею 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*, l. c.

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 едвали можно сказать что-либо общее; весьма вѣроятно, впрочемъ, что іодистыя соединенія разлагаются, и іодъ всасывается въ видѣ іодистаго натрія или іодистаго калія. 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 калія, іодистаго натрія, іодистаго аммонія, іодистаго кальція, іодистаго магнія и т. д.), то отравленіе возможно. Въ случаѣ наступленія смерти должно ожидать сильной гиперэміи стѣнокъ желудка и кишекъ. Описаніе хроническаго отравленія этими соединеніями выходитъ изъ предѣловъ нашей задачи; по отношенію къ іодистому калію установлено, что полное выдѣленіе іода мочею, 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 вполнѣ можно пренебречь [1]). Относительно нахожденія іода спустя долгое время послѣ смерти имѣетъ значеніе все сказанное о бромѣ.

§ 128. При *изслѣдованіи* остатковъ пищи, рвоты и содержимаго внутренностей прежде всего, какъ и при бромѣ, должно убѣдиться, не выдѣляетъ ли объэктъ іода самъ по себѣ. Послѣднее можетъ быть узнано тамъ, гдѣ онъ находится въ значительномъ количествѣ, по сине-фіолетовому цвѣту паровъ объэкта, 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 *Шадлера* въ Journ. f. pract. Chem., т. 29, стр. 183. Хотя Шадлеръ показалъ только для Цюриха, что тамъ обыкновенно въ названныхъ веществахъ не можетъ быть найдено іода и этимъ не исключается еще возможность нахожденія его въ другихъ мѣстахъ, но изслѣдованіе его важно въ томъ отношеніи, что оно доказываетъ по крайней мѣрѣ совершенное отсутствіе іода въ извѣстныхъ мѣстностяхъ.

развивающихся паровъ. Приготовленіе 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 паренхиматозные органы, моча и т. д. При этомъ я долженъ настоятельно совѣтовать предварительно освобождать изслѣдуемыя массы отъ органическихъ веществъ прокаливаніемъ съ прибавленіемъ ѣдкаго кали или ѣдкаго натра. Лучше всего руководствоваться изложенными ниже указаніями для изслѣдованій на калійныя 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 алкоголемъ, 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 обработывается разведенной сѣрной кислотой до пересыщенія. Отверстіе колбы можетъ быть покрыто фильтровальной бумагой, смоченной крахмальнымъ клейстеромъ, такъ какъ при повышеніи температуры отъ прибавленія сѣрной кислоты вмѣстѣ съ развивающейся углекислотой могутъ выдѣляться и пары іода, которые могутъ быть узнаны по синему окрашиванію бумаги. Если желаютъ произвести предварительную пробу на іодъ, то смѣшиваютъ часть раствора, пересыщеннаго сѣрной кислотой, съ нѣсколькими каплями полуторохлористаго желѣза или съ малодымящею азотной 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 *фіолетовокрасное* окрашиваніе, при чемъ прибавленная жидкость осаждается на дно стклянки. 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. Бо́льшую часть жидкости, обработанной сѣрной кислотой, подвергаютъ перегонкѣ съ прибавленіемъ небольшаго количества двухромокислаго кали или перекиси марганца. Развивающіеся 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 выдѣлился іодъ; избытокъ этихъ реактивовъ снова переводитъ его въ химическія соединенія и препятствуетъ окрашиванію хлороформа и сѣрнистаго углерода. Полученный только-что описаннымъ способомъ остатокъ отъ прокаливанія, будучи растворенъ въ водѣ и нейтрализованъ разведенной азотной кислотой, долженъ давать съ азотнокислымъ серебромъ желтый осадокъ, съ уксуснокислой окисью свинца и азотнокислой закисью таллія—лимонно-желтый; съ растворомъ сулемы—красный, а съ азотнокислой закисью ртути — желто-зеленый осадокъ. Но должно

избѣгать избытка осаждающихъ веществъ. Азотнокислая закись палладія производитъ 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 амміякѣ, но при нагрѣваніи 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, нейтрилизованный сѣрной кислотой, можетъ при помощи вышеназванныхъ веществъ выдѣлить 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 объэкта, 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 возстановленный палладій. 100 частей іодистаго палладія соотвѣтствуютъ 70,43 частямъ іода; 100 частей возстановленнаго палладія отвѣчаютъ 232,18 частямъ іода.

Въ случаѣ присутствія брома при дѣйствіи хлора на серебренный осадокъ выдѣлился бы не только бромъ, но и іодъ. Поэтому для вѣрнаго опредѣленія брома должно употреблять фильтратъ іодистаго палладія, изъ котораго уже получаютъ серебренный 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, серебренный 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 объэкта 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 амміякомъ или разведеннымъ калійнымъ щелокомъ. Въ послѣднемъ случаѣ замѣчается бо́льшею частью своеобразный іодистый запахъ. Полученнаго раствора въ калійномъ щелокѣ и т. д. часто бываетъ достаточно для того, чтобы получить реак-

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

§ 135. 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° Ц.). Онъ медленно улетучивается уже при обыкновенной температурѣ, плавится при 170° Ц., кипитъ при 180° Ц. Цвѣтъ паровъ іода фіолетовый, 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 не 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 калій) или іодистоводородная кислота. Водный растворъ имѣетъ бурый цвѣтъ. Алкоголь растворяетъ іодъ гораздо легче, чѣмъ вода, точно также и эѳиръ. Спиртная настойка (оффициналная 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 фіолетово-красные растворы и извлекаютъ іодъ изъ водныхъ растворовъ. Послѣдніе синѣютъ отъ прибавленія крахмальнаго клейстера; при нагрѣваніи это синее окрашиваніе исчезаетъ. Предѣлъ чувствительности крахмальной реакціи находится при разведеніи 1 : 500000. Реакція съ сѣрнистымъ углеродомъ или хлороформомъ едва ли превосходитъ только-что упомянутую, но и не менѣе чувствительна. Терпентинное масло вспыхиваетъ при соприкосновеніи съ іодомъ; калійный и натронный щелоки образуютъ съ іодомъ безцвѣтные растворы, въ которыхъ, кромѣ іодистаго калія, находится также и іодноватокислое кали. Послѣднее, подобно хлорноватокислому кали, превращается при прокаливаніи (особенно въ присутствіи угля) въ іодистый калій.

Употребляемый иногда для врачебныхъ цѣлей *іодистый крахмалъ* (amylum odatum) приготовляется растираніемъ крахмала, іода и небольшаго количества алкоголя. Получается синевато-черный порошокъ, въ которомъ (въ свѣжемъ состояніи) можно различить подъ микроскопомъ формы употребленнаго сорта крахмала. Соединеніе это постепенно разлагается, при чемъ крахмалъ теряетъ свою форму и превращается, вѣроятно, въ вещество, сходное съ декстриномъ. При нагрѣваніи іодистый крахмалъ выдѣляетъ 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 водная раствора. Послѣдній имѣлъ красновато-бурый цвѣтъ и давалъ съ ѣдкимъ кали хлористый калій и іодноватокислое кали.

Бромистый іодъ (jodum bromatum) употреблялся также, какъ и предъидущій, въ видѣ раствора, имѣвшаго бурый цвѣтъ и дававшаго съ ѣдкимъ кали бромистый калій и іодноватокислое кали. Съ сѣрнистымъ углеродомъ и хлороформомъ онъ даетъ буроранжевые растворы.

Употребляемая иногда въ медицинѣ *іодистая сѣра* (sulfur jodatum) содержитъ іодъ столь слабо связаннымъ, что ее можно считать почти только механической смѣсью. Она представляетъ лучистую кристаллизацію, имѣетъ графитовый цвѣтъ и очень трудно растворима въ водѣ. Уже при обыкновенной температурѣ выдѣляетъ пары іода.

Іодистый калій (kalium jodatum) кристаллизуется въ безводныхъ кубахъ; находящаяся въ торговлѣ соль часто имѣетъ видъ фарфора. Чистая соль постоянна на воздухѣ. Удѣльный вѣсъ =2,9—3,0. Уже при обыкновенной температурѣ легко растворима въ водѣ (одна часть соли растворяется въ 0,735 частяхъ воды при 12,5° Ц.) и поглощаетъ при раствореніи много теплоты. Въ спиртѣ іодистый калій 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 выдѣляется іодъ. Чистая соль не дѣйствуетъ на лакмусъ. Іодистый калій плавится при краснокалильномъ жарѣ и испаряется при болѣе высокой температурѣ. Хлорная вода, азотистая кислота и сѣрная кислота вмѣстѣ съ хромокислымъ кали или перекисью марганца выдѣляютъ іодъ частью на холоду, частью только при нагрѣваніи; сѣрная кислота выдѣляетъ іодистый водородъ, который, въ свою очередь, отчасти разлагается, освобождая іодъ.

Іодистый натрій легко растворяется. Въ спиртѣ также легко растворимъ и гораздо менѣе постояненъ, чѣмъ калійная соль.

Іодистый аммоній образуетъ бѣлый порошокъ, подобный нашатырю; при сохраненіи легко разлагается и буреетъ отъ выдѣляющагося іода.

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

Іодистый цинкъ и іодистый кадмій также весьма гигроскопичны и легко разлагаются; отношеніе ихъ къ теплотѣ сходно съ отношеніемъ іодистаго магнія.

Іодистое желѣзо (ferrum jodatum) употребляется для врачебныхъ цѣлей въ различныхъ формахъ (syrupus ferri jodati, ferrum jodatum saccharatum и т. д.). Оно безцвѣтно, легко растворимо, весьма непостоянно.

Іодистый свинецъ (plumbum jodatum) употребляется иногда въ медицинѣ; весьма трудно растворимъ въ холодной водѣ (въ 1235 частяхъ), въ теплой — легче (въ 194 частяхъ). Употребляемое съ медицинскими цѣлями соединеніе имѣетъ лимонно-желтый цвѣтъ, аморфно; при охлажденіи горячихъ растворовъ выдѣляется въ видѣ золотистоблестящихъ кристалловъ. При нагрѣваніи плавится въ бурокрасную жидкость. Будучи нагрѣтъ съ кислымъ сѣрнокислымъ кали въ стеклянной трубочкѣ, долженъ выдѣлять пары іода.

Іодистая 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 нагрѣваніи, даже только съ водою или спиртомъ. При накаливаніи съ содой въ стеклянной трубочкѣ даетъ налетъ ртути, при чемъ въ тоже время происходитъ іодистый натрій.

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

дицинѣ, образуетъ яркокрасный аморфный порошокъ, но можетъ получаться и въ желтомъ кристаллическомъ видоизмѣненіи, напр., при возгонкѣ. Видоизмѣненіе это превращается при растираніи въ красную кристаллическую массу (квадратные октаэдры). Послѣднее свойство чрезвычайно характеристично, такъ что уже поэтому можетъ быть узнана соль. Въ водѣ іодная ртуть трудно растворима, легче растворима въ спиртѣ (растворъ безцвѣтенъ); весьма легко и безцвѣтно растворяется въ водномъ растворѣ іодистаго калія или іодистаго натрія. Она довольно постоянна, такъ что мало измѣняется, напр., умѣренно концентрированными соляной и сѣрной кислотами. Царская водка легко растворяетъ ее при нагрѣваніи. При накаливаніи съ содой она даетъ ртутный налетъ. При нагрѣваніи съ кислымъ сѣрнокислымъ кали выдѣляетъ пары іода.

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

Фосфоръ.

§ 136. Теперь мы приступимъ къ описанію такого яда, который получилъ значеніе для судебной химіи только въ послѣднія десятилѣтія, но зато въ настоящее время заслуживаетъ уже большаго вниманія. Всѣмъ извѣстно, какъ производство фосфорныхъ зажигательныхъ спичекъ постепенно все болѣе и болѣе распространялось и какъ, наконецъ, онѣ сдѣлались необходимой принадлежностью даже самыхъ нисшихъ 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 отравленія другихъ, быстро возросло. Ядъ 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 больнаго 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 случаяхъ не замѣтитъ того-же запаха и того-же фосфорическаго свѣта при вскрытіи брюшной полости, желудка и остальныхъ 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 разъѣданіемъ 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, переходитъ въ кровь при посредствѣ желчи [2]). Изъ крови онъ выдѣляется отчасти, по край-

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

[2]) См. *Гартмана*, Die acute Phosphor-Vergiftung, Inaugural.-Dissert., Дерптъ. 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, nn° 32, 33. *Гуземанъ*, Götting. gel. Ann., 1865. *Гуземанъ* и *Марме*, ibid., 1866. *Дыбковскій* въ Tübing. med. chem. Untersuch., тетр. I, стр. 49.

ней мѣрѣ, неокисленнымъ съ выдыхаемымъ воздухомъ, мочею и потомъ. Послѣднимъ свойствомъ объясняется фосфорическій свѣтъ, замѣчаемый иногда въ крови и въ названныхъ выдѣленіяхъ. Долевое превращеніе фосфора въ фосфористый водородъ допускается Шухартомъ и Дыбковскимъ 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 объэктами 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 остонавливать 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, но 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 пристаютъ 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 a 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, можетъ 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 кишечнаго 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-свѣтящіеся пары, такъ какъ здѣсь постепенно образуется плотная кора, препятствующая проникапію 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 гніеніи 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 гніющія 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 должнобыть производимо такъ, чтобы выдѣлить изъ изслѣдуемаго объэкта или чистый фосфоръ, или, по крайней мѣрѣ, свѣтящіеся пары, или, наконецъ, первый продуктъ окисленія фосфора — фосфористую кислоту. Первую часть этой задачи достигаютъ, по Митчерлиху [2]), перегонкой объэкта, надлежащимъ образомъ измелченнаго. Перегонять должно кислую жидкость и потому къ объэкту прибавляютъ нѣсколько капель сѣрной кислоты до наступленія кислой реакціи [3]). Если объэктъ

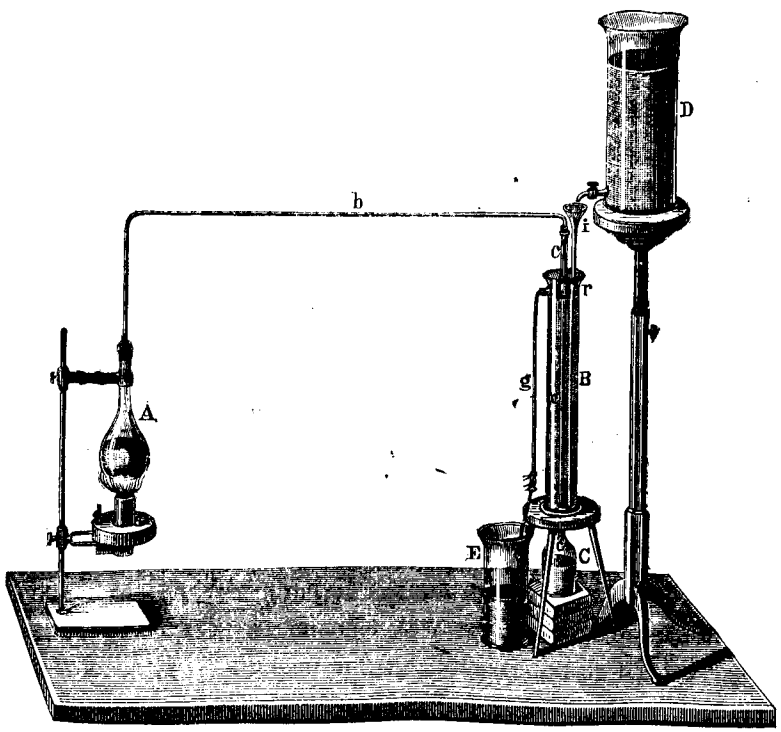
[1]) Pharm. Zeitsch. f. Russl., Jahrg. 2, стр. 87 (Примѣчаніе).

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

[3]) Перегонка эта, какъ уже сказано, можетъ быть соединена съ изслѣдованіемъ на синильную кислоту и другіе летучіе яды.

очень густъ, то его разводятъ водою до состоянія жидкой кашицы. Такъ какъ фосфоръ улетучивается изъ нагрѣваемой жидкости вмѣстѣ съ водяными парами, и такъ какъ именно при такихъ обстоятельствахъ отгоняющіеся пары явственно свѣтятся, то перегонка производится въ аппаратѣ, допускающемъ точное наблюденіе паровъ, и въ такомъ помѣщеніи, изъ котораго удалены, по возможности всѣ источники посторонняго свѣта. Нагрѣваніе 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. Развитіе 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 Нёйбауеръ [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 бо́льшемъ содержаніи фосфора въ дестиллатѣ находятъ 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, эѳира и терпентиннаго масла препятствуютъ появленію свѣтящихся паровъ. Хотя въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ въ объэктѣ находится значительное количество фосфора, гдѣ въ дестиллатъ 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. A priori Шереръ [3]), можетъ быть, правъ, утверждая, что небольшія количества фосфора, окисляющіяся и свѣтящіяся въ воздухѣ, наполняющемъ колбу, могутъ остаться незамѣченными, а образующійся продуктъ окисленія отчасти можетъ и не попасть въ дестиллатъ. 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 объэктѣ, подкисленномъ сѣрной кислотой, помѣщаютъ кусочки известковаго шпата и начинаютъ нагрѣваніе только тогда, когда выдѣ-

[1]) Zeitschr. f. annal. 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 выгонитъ изъ прибора весь атмосферный воздухъ. Но, какъ ни раціоналенъ 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 дестиллата явленіе это не наступаетъ такъ явственно, какъ при опытѣ, произведенномъ по способу Митчерлиха (тоже 1 млгр. 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 нашаго 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 неокисленнаго фосфора и фосфористой кислоты, даже при самомъ ничтожномъ содержаніи, возстановляютъ серебренныя соли и потому окрашиваютъ въ черный цвѣтъ полоски шведской бумаги, пропитанныя растворомъ азотнокислой или сѣрнокислой 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 муравейная 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 сюрьмой, 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 серебренныя 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 амміякомъ. По другому предложенію, должно окислить жидкость царской водкой и въ фильтратѣ, выпаренномъ на водяной банѣ, опредѣлять фосфорную кислоту. Фрезеніусъ отдаетъ 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 явственно зеленый цвѣтъ. Газъ долженъ предварительно пройти черезъ кусочки пемзы, смоченные калійнымъ щелокомъ для осво

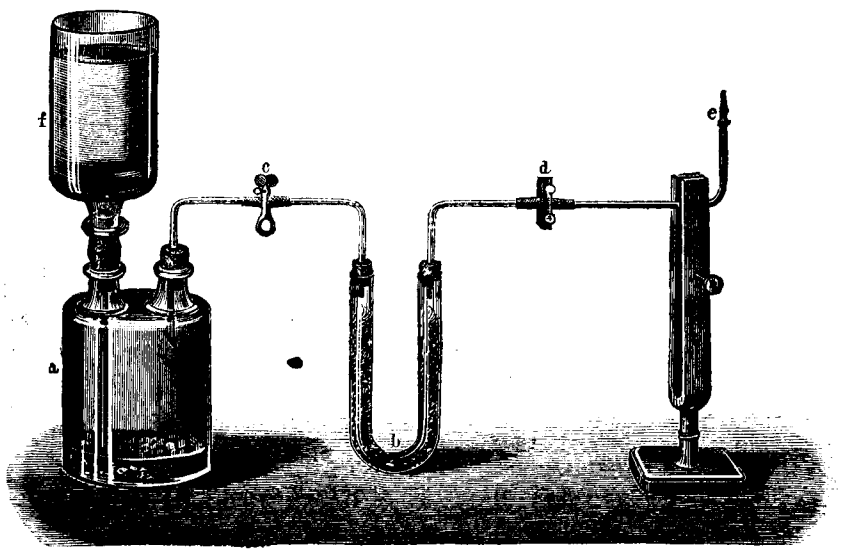
[1]) Compt. rend., т. 43, стр. 1126.

[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 Нёйбауеръ 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 сюрьмянистый водородъ должны быть предварительно удалены и что, наконецъ, пары алкоголя и эѳира, а также и нѣкоторыя 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 посторонникъ 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, обработываютъ его сѣрной кислотой и цинкомъ и пропускаетъ развивающіеся газы въ нейтральный растворъ серебра. Когда при долговременномъ пропусканіи газа черезъ жидкость, содержащую серебренную соль (въ избыткѣ), количество осадка перестаетъ увеличиваться, то его отфильтровываютъ, промываютъ и вновь обработываютъ чистымъ цинкомъ и разведенной сѣрной кислотой. Фрезеніусъ и Нёйбауеръ доказали (l. c.), что, не смотря на отрицаніе Розе [1]), дѣйствительно при пропусканіи газа въ серебренный растворъ значительная часть фосфора осаждается въ видѣ фосфористаго серебра (около $^2/_3$). Они доказали также, что въ осадкѣ изъ дестиллата, 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 получалъ 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, содержавшій фосфоръ (см. у *Otto* въ Zeitschr. f. Chem., т. 2, стр. 733). Впрочемъ, изъ подлинной работы невидно также, не былъ ли серебренный 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 повторялъ опытъ Герапата съ совершенно чистыми матеріялами и даже послѣ 24-хъ часоваго пропусканія газа черезъ серебренный растворъ не замѣтилъ описаннаго имъ явленія; Фрезеніусъ 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 дестиллата свѣтится при взбалтываніи въ темнотѣ или въ ней замѣчаются взвѣшенныя частички фосфора, то такой результатъ весьма хорошъ. Если же не получимъ этихъ признаковъ присутствія фосфора, то дестиллатъ обработывается 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), Фрезеніусъ и Нёйбауеръ 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 зеленаго 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 бо́льшая часть фосфора перешла въ фосфористую кислоту, то бо́льшая часть послѣдней остается въ перегонной стклянкѣ. 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 серебреннымъ растворомъ, а затѣмъ поступать съ серебреннымъ осадкомъ такъ, какъ было описано выше. Находящаяся

въ такихъ смѣсяхъ фосфорная кислота остается при этомъ неразложенной; напротивъ, фосфорноватистая кислота (принимаемая 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 Липовицемъ [1]), разсчитаны 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 эѳиръ, а по испареніи послѣдняго жиръ удаляется непродолжительнымъ дѣйствіемъ амміяка.

§ 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 небольшаго спиртоваго или газоваго пламени; въ тотъ моментъ, когда вода улетучится и гидратъ фосфористой кислоты разложится, произойдетъ интензивный свѣтъ, явственно замѣтный въ темномъ помѣщеніи.

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

---

[1]) Ann. d. Phys. u. Chem., т. 90, стр. 660. Л. нагрѣваетъ 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 *Мульдера* въ Arch. f. holländ. Beitr., т. 2, стр. 4 и Zeitschr. f. anal. Chem., т. 2, стр. 111, а также у *Клевера*, Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 5, стр. 386.

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

§ 146. Если съ частію объэкта должно произвести *количественное опредѣленіе* фосфора, то, по Фрезеніусу и Нёйбауеру, поступаютъ совершенно также, какъ и въ опытѣ Митчерлиха-Шерера, съ тѣмъ только отличіемъ, что дестиллатъ проводится до дна маленькой тубулярной колбы, въ которой находится немного воды и которая соединена съ U-образную трубкой. Въ послѣдней находится нѣйтральный 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, нагрѣваютъ колбочку до тѣхъ поръ, пока не выдѣлится весь фосфоръ и не перейдетъ въ серебренный растворъ. Если бы при первой перегонкѣ механически увлечена была часть фосфорной кислоты, то послѣдняя будетъ задержана колбочкой. Только тамъ, гдѣ въ дестиллатъ 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 магнезіяльной 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 бо́льшею 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 аптекаря употребляютъ для приготовленія фосфорной кашки нечистый фосфоръ, а его мягкое соединеніе съ сѣрой. Иногда къ такой кашкѣ прибавляется также грубо измельченная горчица, которая такимъ образомъ иногда можетъ навести насъ на правильный путь. Для распознаванія горчичнаго сѣмени должно обращать вниманіе на удлиненныя въ направленіи радіусовъ толстостѣнныя краснобурыя клѣточки наружной оболочки сѣмени, лежащія тотчасъ подъ слоемъ безцвѣтныхъ клѣточекъ эпителія [1]).

§ 148. Продажный фосфоръ можетъ содержать примѣсь 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 большой наклонностью воспринимать кислородъ. Онѣ возстановляютъ нѣкоторыя соли тяжелыхъ металловъ (соли золота, серебра и мѣди). При нагрѣваніи 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 *Берга* Anat. Atlas, т. 46.

употребляются *фосфорноватистокислыя соли извести, натра и закиси желѣза*. Всѣ онѣ растворимы въ водѣ, а натронная соль также и въ спиртѣ. Если при какомъ-нибудь отравленіи отравляющимъ веществомъ послужитъ одинъ изъ фосфористыхъ металловъ, напр., *фосфористый калій, 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 неразложенными можетъ быть достигнуто только особыми пріемами (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 доказанона трупѣ химическими пріемами, 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 калійнымъ щелокомъ), кромѣ фосфорноватистокислой соли, происходитъ и газообразный фосфористый водородъ, выдѣляющій золото изъ хлористаго его соединенія и превращающійся самъ въ фосфорную кислоту, служило прежде Виггерсу для открытія фосфора[1]), но способъ этотъ не представляетъ въ настоящее время никакихъ преимуществъ предъ вышеописанными.

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

Послѣдній при низкихъ температурахъ твердъ и хрупокъ, между 15° и 20° онъ становится мягкимъ, какъ воскъ[2]). Онъ находится въ торговлѣ большею частью въ видѣ цилиндровъ, толщиною около $^1/_2$ дюйма; при +10 градусахъ

[1]) Canstatt's Jahresbericht für Pharmacie за 1854, 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 калійномъ 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 водяными парами и медленно испаряется даже при температурѣ ниже 0°. Въ водѣ онъ весьма трудно растворимъ[1]), нѣсколько легче въ спиртѣ. Эѳиръ растворяетъ около $^1/_{240}$ части своего вѣса (aether phosphoratus); терпентинное и другія эѳирныя масла растворяютъ большее количество. (Употребляемое въ медицинѣ ol. terebinthinae phosphoratum содержитъ въ одной унціи около 7 гранъ). Жирныя масла растворяютъ нѣсколько меньшее количество, чѣмъ эѳирныя (linimentum s. ol. phosphoratum фармакопеи должно содержать въ одной унціи миндальнаго или прованскаго масла 5 гранъ фосфора). Въ хлороформѣ, бензинѣ и особенно въ сѣрнистомъ углеродѣ фосфоръ легко растворимъ. Сохраняемый подъ водою, онъ покрывается бѣлой непрозрачной коркой. Подъ вліяніемъ свѣта онъ становится красновато-желтымъ. При продолжительномъ нагрѣваніи 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 сгараетъ 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 (іодистый калій и крахмалъ). Появляющійся при этомъ такъ называемый фосфорный запахъ долженъ быть во всякомъ случаѣ приписанъ отчасти озону. Развивающееся при этомъ бѣлое облако содержитъ азотистокислый амміакъ; съ сѣрой фосфоръ соединяется въ самыхъ разнообразныхъ пропорціяхъ. Нѣкоторыя изъ этихъ соединеній при обыкновенной температурѣ мягки. Онъ соединяется также съ большей или меньшей энергіей съ селеномъ, хлоромъ, бромомъ и іодомъ. Со многими металлами онъ даетъ фосфористыя соединенія, которыя отчасти (особенно соединенія легкихъ металловъ) разлагаются водою съ выдѣленіемъ фосфористаго водорода. Будучи нагрѣтъ съ калійнымъ или натроннымъ щелокомъ (точно также и съ спиртными растворами этихъ щелочей), онъ даетъ фосфорноватистокислую соль и фосфористый водородъ. При нагрѣваніи фосфора съ ѣдкими гидратами кали, натра, барита или извести получаются смѣси фосфористыхъ металловъ и солей фосфорноватистой или вслѣдствіе 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 фосфоръ поступаетъ въ торговлю въ видѣ красно-бураго порошка. Онъ не свѣтится и не пахнетъ при лежаніи на воздухѣ, считается постояннымъ [1]) и неядовитымъ. Уд. вѣсъ =2,1. *Въ алкоголѣ, эѳирѣ, хлороформѣ и сѣрнистомъ углеродѣ онъ нерастворимъ.* Онъ плавится при гораздо высшей температурѣ, чѣмъ обыкновенный фосфоръ, а при нагрѣваніи до 280—290° переходитъ въ обыкновенное видоизмѣненіе. Легко возстановляемыя 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 взбалтываніемъ съ растворяющими жидкостями.

Общія замѣчанія.

§ 151. Къ этому классу мы относимъ извѣстное число ядовъ, которые отличаются бо́льшимъ 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 амміяка, хотя до сихъ поръ бо́льшею частію и не можетъ дать точныхъ указаній о ближайшей 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 безазотистые яды органическаго происхожденія, какъ, напр., дигиталинъ и т. д., такъ какъ они получаются тѣми-же отдѣлительными способами, какъ и алкалоиды.

§ 152. Относящіеся сюда *яды* бо́льшею частію должно назвать сильнѣйшими изъ всѣхъ вообще извѣстныхъ. Часто уже чрезвычайно маленькія количества ихъ могутъ производить смерть. О *дѣйствіи* ихъ можно сказать лишь немного общаго. Бо́льшая часть ихъ дѣйствуетъ специфическимъ образомъ на ту или другую часть животнаго тѣла, такъ что иногда физіологическими 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 немногое, 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, бо́льшею частію можно найти остатки его въ желудкѣ. Слѣдовательно, подвергаютъ изслѣдованію часть послѣдняго (содержимое и стѣнки вмѣстѣ). Если же прошло уже болѣе значительное время, то ядъ можетъ быть найденъ, по 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 часто весьма быстро. Для бо́льшей 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-

[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 наклонность къ соединенію съ кислотами, такъ что ихъ отличаютъ отъ алкалоидовъ подъ именемъ «индифферентныхъ азотистыхъ веществъ», но въ виду практическихъ цѣлей отдѣльное описаніе ихъ было бы излишнимъ.

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 невнезапномъ 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 мочею. 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 судебнаго 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 гніющемъ 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 объэктъ 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) растительныхъ частей, содержащихъ алкалоиды.

§ 156. При отравленіяхъ алкалоидами и сродными съ ними веществами стремятся къ тому, чтобы изъ объэкта 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 a 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 частію твердыя и притомъ бо́льшею частію кристаллическія тѣла, частію жидкія (коніинъ, никотинъ). Различіе между летучими и нелетучими алкалоидами не можетъ быть считаемо существеннымъ, такъ какъ бо́льшая 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 алкоголѣ, эоирѣ, амиловомъ спиртѣ, бензинѣ, хлороформѣ и т. д. Соли ихъ (особенно кислыя) съ болѣе крѣпкими 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 кислой водѣ, чѣмъ въ чистой (берберинъ). Многіе алкалоиды, выдѣляющіеся при обработкѣ (до пересыщенія) амміякомъ или какимъ-либо минеральнымъ основаніемъ водныхъ 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 эѳиромъ, 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 эѳирѣ или подобныхъ жидкостяхъ. Въ послѣднемъ случаѣ кислые водные растворы допускаютъ часто извлеченіе посторонних сопровождающихъ веществъ взбалтываніемъ съ бензиномъ, амиловымъ спиртомъ и т. д., не отдавая при этомъ алкалоида.

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

I. *Способъ Стаза* [1]). Подлежащіе изслѣдованію объэкты (если нужно измельченные) обрабатываются двойнымъ объемомъ крѣпкаго спирта (около 90° по Тр.) и небольшимъ количествомъ винокаменной 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 профильтрованныя вытяжки выпариваются при температурѣ около 35° Ц. до испаренія бо́льшей 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 эѳиромъ и затѣмъ отдѣлять эѳиръ, извлекши нѣкоторыя постороннія вещества. Такимъ образомъ достигаютъ того, что многія вещества, которыя иначе перешли бы въ эѳирный 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., колхицинъ (дигиталинъ). Затѣмъ фильтратъ испаряется, по возможности, въ пустотѣ надъ сѣрной кислотой, до-суха (хорошо прибавлять при этомъ порошкообразнаго стекла для избѣжанія съеживанія).

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 обработывается кислой углекислой солью натра или кали до тѣхъ поръ, пока не перестанетъ выдѣляться углекислота и жидкость не пріобрѣтетъ щелочной реакціи, послѣ чего тотчасъ-же [1]) сильно взбалтывается съ четвернымъ объемомъ чистаго эѳира. Часть эѳира, 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 объэктѣ 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 опредѣленнымъ запахомъ (коніинъ, никотинъ), можно уже a priori сдѣлать нѣкоторое заключеніе о природѣ ожидаемаго яда.

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

[1]) Такъ какъ иначе морфій, наприм., становится кристаллическимъ и въ этомъ состояніи не растворяется въ эѳирѣ. Такъ какъ и изъ эѳирнаго раствора аморфнаго морфія бо́льшая часть алкалоида выдѣляется вскорѣ въ кристаллической формѣ, то растворъ этотъ должно быстро подвергать дальнѣйшей обработкѣ.

Слитые вмѣстѣ эѳирные растворы продолжительно взбалтываютъ съ нѣсколькими куб. сант. разведенной чистой сѣрной кислоты. Тогда алкалоидъ переходитъ (за исключеніемъ небольшихъ количествъ конiина) въ водную кислоту, которую отдѣляютъ отъ верхняго эѳирнаго слоя, въ которомъ остается бо́льшая часть посторонних примѣсей. Кислый водный растворъ дѣлается щелочнымъ помощію концентрированнаго натроннаго щелока, тотчасъ-же взбалтывается съ чистымъ эѳиромъ; эѳирный растворъ алкалоида отдѣляется и предоставляется свободному испаренію при низкой температурѣ. Остатокъ отъ выпариванія при осторожномъ веденіи опыта доставляетъ бо́льшею частію столь чистый алкалоидъ, что съ нимъ можно предпринять дальнѣйшія реакціи. Здѣсь же могутъ находиться *конiинъ*, *никотинъ*, *спартеинъ и меркуріялинъ* и точно такимъ-же образомъ должны быть изолируемы описанный ниже *анилинъ* и встрѣчающіяся вмѣстѣ съ нимъ въ каменноугольномъ дегтѣ основанія: *пиколинъ*, *лютидинъ*, *коллидинъ* и т. д. Если при выпариваніи вышеупомянутаго эѳирнаго раствора получается *плотный* остатокъ, въ которомъ при обыкновенной температурѣ можетъ заключаться какой-либо плотный алкалоидъ, то также обработываютъ натроннымъ или калійнымъ щелокомъ и затѣмъ новымъ количествомъ эѳира, *который тотчасъ-же выпаривается*. Получаемый при этомъ остатокъ, имѣющій бо́льшею 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 нейтрализаціи слитой водной жидкости чистымъ углекислымъ кали; затѣмъ бо́льшая часть водной жидкости выпаривается въ пустоту, и основаніе извлекается абсолютнымъ алкоголемъ. Послѣдній растворъ оставляетъ при выпариваніи алкалоидъ бо́льшею частію въ столь чистомъ видѣ, что онъ прямо пригоденъ для дальнѣйшихъ изслѣдованій.

Способъ этотъ дѣйствительно дозволяетъ изолировать довольно

значительное количество алкалоидовъ изъ смѣсей съ другими веществами, такъ что ихъ можно распознавать по свойственнымъ имъ характеристическимъ реакціямъ или по крайней мѣрѣ 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 виннокаменнокислыя или щавелевокислыя соли алкалоидовъ растворимы въ винномъ спиртѣ (щавелевокислый бруцинъ), не всѣ алкалоиды одинаково растворимы въ эѳирѣ, и даже одинъ и тотъ-же алколоидъ, смотря потому, будетъ ли онъ аморфенъ или кристалличенъ, оказывается или растворимымъ, или нерастворимымъ въ эѳирѣ. Поэтому нѣкоторые химики нашли себя вынужденными, слѣдуя вообще этому способу, замѣнить эѳиръ какимъ-нибудь другимъ растворяющимъ средствомъ. Такъ, Пёльницъ избралъ для выдѣленія морфина уксусный эѳиръ. Вальзеръ предложилъ эту же жидкость и для изслѣдованія на нѣкоторые другіеалкалоиды. Петтенкоферъ, Роджерсъ и Гирдвудъ, Пролліусъ и др. замѣнили эѳиръ хлороформомъ. Я показалъ уже въ 1864 году, что стрихнинъ легко извлекается бензиномъ, а позже доказалъ и для многихъ другихъ алкалоидовъ возможность извлеченія 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. Объэктъ 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 амміякомъ и долго взбалтывать съ 10 куб. сант. хлороформа. Отдѣленный хлороформъ, будучи выпаренъ, даетъ остатокъ, который (для обугливанія органическихъ веществъ) настаиваютъ нѣсколько часовъ съ концентрированной сѣрной кислотой, затѣмъ извлекаютъ водою и фильтруютъ. Фильтратъ, снова сдѣланный щелочнымъ помощію амміяка, 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 $^1/_{2000}$ часть грана стрихнина. Мнѣ не нравится въ этомъ способѣ,

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

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 вполнѣ противустоять постепенно концентрирующейся 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 стрихнинomъ или вмѣсто ожидаемаго стрихнина.

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

Гуземанъ предлагаетъ по примѣру Рабурдена слѣдующій способъ отдѣленія ядовъ, принадлежащихъ къ группѣ алкалоидовъ. Объэктъ 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 всё-таки оставался достаточно жидкимъ, если бы потребовалось профильтровать его еще разъ. Тогда фильтратъ пересыщается калійнымъ или натроннымъ 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 $^1/_2$ до $^2/_3$ 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 Лиманъ сначала діализируютъ жидкость и подкисляютъ ее уксусной кислотой.

Томасъ (Zeitschr. f. anal. Chem., т. 1, стр. 517) также совѣтуетъ подкислять изслѣдуемый объэктъ разведенной уксусной кислотой (для того, чтобы растворились и дубильнокислыя соединенія), настаивать его нѣсколько часовъ при умѣренной теплотѣ, затѣмъ фильтровать и выжимать. Полученная такимъ образомъ жидкость фильтруется, обработывается калійнымъ 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 нѣкоторыя видоизмѣненія въ указанномъ уже смыслѣ.

Шрёдерсъ [1]) сократилъ способъ Стаза такимъ образомъ, что прямо обработываетъ объэктъ углекислымъ натромъ до щелочной реакціи, затѣмъ многократно взбалтываетъ его съ эѳиромъ (при чемъ, однако, если объэктъ неоднороденъ и нежидокъ, трудно достигнуть надлежащаго раздѣленія эѳирнаго и воднаго слоевъ). Изъ слитаго эѳира онъ переводитъ алкалоидъ въ воду, подкисленную сѣрной кислотой, а отсюда, по насыщеніи содой, снова въ эѳиръ. Если автору и удалось извлечь такимъ образомъ стрихнинъ и бруцинъ изъ содержимаго желудка одного субъэкта, проглотившаго $^1/_2$ унціи pulv. nucum vomic., то это не есть еще доказательство, что употребленный имъ способъ очень точенъ. Я очень легко опредѣлилъ алкалоидъ по моему способу (см. ниже) въ пищевой смѣси, содержавшей $^1/_4$ драхмы сѣмянъ челибухи, а впослѣдствіи опредѣлялъ 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 объэктъ 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 обработываются амміякомъ до сильно щелочной реакціи и выпариваются (съ прибавленіемъ небольшаго 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]) Послѣдняго я избѣгаю, имѣя въ виду летучіе алкалоиды и считая такое выпариваніе въ большинствѣ случаевъ излишнимъ. Жидкость, пересыщенную

тують измельчить въ порошокъ и нѣсколько разъ прокипятить съ амиловымъ спиртомъ. Такія спиртныя вытяжки, профильтрованныя горячими, 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, нейтрализуется амміякомъ 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 алколоидъ иногда въстоль чистомъ видѣ, что съ нимъ тотчасъ-же можно продѣлать необходимыя реакціи. Если же оставшійся алколоидъ не достаточно чистъ, то его еще разъ растворяютъ въ разведенной соляной кислотѣ, взбалтываютъ съ амиловымъ алкоголемъ, отдѣляютъ послѣдній, насыщаютъ водный растворъ амміякомъ 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 посторонніе 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 мочевина переходитъ въ амиловый алкоголь.

III. Для открытія стрихнина и бруцина я предложилъ[2]) отдѣлительный способъ, который впослѣдствіи [1]) нашелъ пригоднымъ и для нѣкоторыхъ другихъ алкалоидовъ, а также и для нѣкоторыхъ неалкалоидовъ.

Изслѣдуемые объэкты, 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, обработываютъ остатокъ еще разъ 100 куб. сант. воды при 50° Ц., по прошествіи нѣсколькихъ часовъ процѣживаютъ и эту вытяжку, смѣшиваютъ оба фильтрата и выпариваютъ ихъ на водяной банѣ почти до консистенціи жидкаго сиропа, при чемъ, однако, должно избѣгать дальнѣйшей концентраціи жидкости или выпариванія до суха. Остатокъ помѣщается въ стклянку, гдѣ смѣшивается съ 3—4-нымъ объемомъ алкоголя, крѣпостью отъ 90 до 95% по Тр. Вымачиваніе продолжается 24 часа; затѣмъ жидкость отфильтровывается отъ выдѣлившихся посторонніхъ веществъ. Фильтратъ 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 амміякомъ до явственно-щелочной реакціи и нагрѣвается до 40—50° Ц.; затѣмъ выдѣлившійся алкалоидъ, сильнымъ взбалтываніемъ съ 20—30 куб. сант. бензина, переводится въ послѣдній. Послѣ отдѣленія первой порціи бензина

амміякомъ, я нагрѣваю 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 конинъ и никотинъ, но также, напримѣръ, атропинъ, часть котораго можетъ даже разложиться.

[2]) Архивъ судебной медицины, годъ 1-й.

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

[2]) Небольшой остатокъ въ ней 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 коффеинъ, пиперинъ, кубебинъ, дигиталинъ и другія вещества, если только они будутъ находиться въ объэктѣ.

взбалтываніе повторяется со вторымъ, такимъ-же количествомъ, и оба раствора смѣшиваются [1]. Бо́льшею 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 расторъ амміякомъ, 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 бензинный 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 крайней мѣрѣ условно, и для изслѣдованія на *хининъ*, *хинидинъ*, *эметинъ*, *атропинъ*, *гіосціаминъ*, *физостигминъ*, *аконитинъ*, *вератринъ*, *дельфининъ*, *наркотинъ*, *кодеинъ*, *папаверинъ*, *тебаинъ*, *никотинъ* и *конінъ*.

Морфинъ и *солянинъ переходятъ въ бензинъ только въ видѣ слѣдовъ*, но извлекаются изъ щелочныхъ водныхъ растворовъ взбалтываніемъ съ *амиловымъ алкоголемъ*. 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 водныхъ растворовъ. Понятно, что для этихъ алкалоидовъ и неизмѣненный способъ Эрдмана-Узляра пригоденъ только тогда, когда нѣтъ никакой надобности получать весь алкалоидъ, заключенный въ объэктѣ. 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, *кольхицинъ*, *пиперинъ* и *дельфининъ* извлекаются бензиномъ, частію вполнѣ, частію невполнѣ, и изъ *кислыхъ* водныхъ растворовъ; слѣдовательно, они должны находиться въ бензинныхъ вытяжкахъ, полученныхъ при очищеніи кислыхъ водныхъ растворовъ. Въ эти вытяжки переходятъ также небольшія количества *физостигмина* 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 *кольхицинъ*, *пиперинъ*, *вератринъ*, *дельфининъ*, *коффеинъ*, *наркотинъ* и слѣды *бруцина* переходятъ изъ кислаго воднаго раствора въ теплый амиловый спиртъ. *Берберинъ* легко примѣшивается 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.

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

Курариномъ 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

[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.

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, напримѣръ, петрольный эѳиръ и хлороформъ; кромѣ того, я старался еще найти и дальнѣйшія вспомогательныя средства для раздѣленія на меньшіе отдѣлы тѣхъ группъ алкалоидовъ, члены которыхъ могутъ отдѣляться этимъ способомъ.

Если замѣнить въ вышеописанномъ способѣ бензинъ *теплымъ петрольнымъ эѳиромъ*, 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 эѳиръ при 50—60° Ц. переходятъ: *стрихнинъ*, *бруцинъ*, *хининъ*, *эметинъ*, *вератринъ*, *папаверинъ*, *конiинъ*, *никотинъ*, *лобелiинъ* 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 эѳиромъ: хинидинъ, цинхонинъ, атропинъ, гіосціаминъ, аконитинъ, наркотинъ, кодеинъ и тебаинъ. Даже и нѣкоторые изъ вышеназванныхъ алкалоидовъ трудно извлекаются вполнѣ петрольнымъ эѳиромъ.

Хлороформъ постепенно извлекаетъ изъ *кислыхъ* (съ сѣрной кислотой) *водныхъ растворовъ*: *кофеинъ*, *теоброминъ*, *кольхицинъ*, *дельфининъ* (послѣдній не вполнѣ 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*, *гіосціаминъ*, *физостигминъ*, *аконитинъ*, *вератринъ*, *морфинъ* (весьма медленно и несовершенно), *кодеинъ*, *тебаинъ* (медленно), *конiинъ*, *никотинъ* и небольшія количества *берберина и нарцеина* [1]).

Точно также нѣкоторыя *безъазотистыя* органическія соединенія, которыя будутъ интересовать насъ, какъ яды или какъ составныя части нѣкоторыхъ лѣкарствъ или лакомствъ, извлекаются взбалтываніемъ съ различными жидкостями: такъ, напримѣръ, *петрольнымъ эѳиромъ* изъ кислаго раствора извлекается *лапсицинъ*. *Бензиномъ* изъ кислыхъ же растворовъ извлекаются: *кубебинъ*, *дигиталинъ*, *кантаридинъ*, *колоцинтинъ*, *элатеринъ*, *кaріофиллинъ*, *абсинтинъ*, *менiантинъ*, *алоэтинъ*, *квассинъ*, *каскарилинъ*, *эриколинъ*, *гратiолинъ*, *популинъ*, *сантонинъ* и др. Хлороформъ извлекаетъ изъ этихъ растворовъ, кромѣ названныхъ, также *пикротоксинъ*, *сирингинъ*, *дигиталинъ*, *гелебординъ*, *конваломаринъ*, *сапонинъ* (*гипаинъ*), *сенегинъ*, *смиляцинъ*. 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 помощію 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 *Новакомъ* (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 спеціяльной части!

часть. Связанный азотъ можетъ быть опредѣленъ такимъ образомъ, что небольшую часть (сухаго) вещества нагрѣваютъ съ натріемъ, оставшуюся массу осторожно извлекаютъ водою, полученную вытяжку обработываютъ 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 матеріяла, а съ другой стороны и всѣ другія органическія соединенія, содержащія азотъ, даютъ туже самую реакцію.

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

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

Вообще должно сознаться, что универсальнаго реактива на всѣ алкалоиды еще ненайдено. 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 нѣкоторыя ихъ реакціи.

1) **Молибденово-фосфорная кислота.** Дё-Врн былъ первый, обратившій вниманіе на этотъ реактивъ. Въ послѣдствіи же Зонненшейнъ [1]) доказалъ опытами его пригодность. Реактивъ употребляется лучше всего въ формѣ кислаго раствора натронной соли [2]). Реакція основана на тѣхъ-же причинахъ, какъ и реакція молибдено-фосфорной кислоты на амміячныя соли. Испытаніе на алкалоиды производится такимъ образомъ, что растворъ изслѣдуемаго вещества въ разведенныхъ кислотахъ, соляной, азотной или сѣрной, обработывается нѣсколькими каплями раствора реактива. Зонненшейнъ наблюдалъ осажденіе морфина, наркотина, хинина, цинхонина, кодеина, стрихнина, бруцина, вератрина, эрвина, аконитина, эметина, коффеина, теобромина, соланина, кольхицина, дельфинина, берберина, атропина (датурина), конiина, никотина, пиперина. Осадки, происходящіе чрезъ нѣкоторое время, аморфны, большею частью окрашены въ желтоватый цвѣтъ; осадки наркотина, кодеина и пиперина имѣютъ болѣе бурый оттѣнокъ, осадокъ бруцина—охренно-желтый, соланина—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 возстановленія молибденовой кислоты, происходящей на счетъ алкалоида. Осадки нѣкоторыхъ алкалоидовъ окрашиваются съ амміякомъ въ синій цвѣтъ (берберинъ, бебериновъ, конiинъ, аконитинъ) или въ зеленый (бруцинъ, кодеинъ), при чемъ они растворяются. Растворъ при нагрѣваніи частью обезцвѣчивается (аконитинъ и т. д.), частью становится бурымъ (бруцинъ) или оранжево-краснымъ (кодеинъ). Осадокъ хиноидина окрашивается съ калійнымъ щелокомъ въ цвѣтъ берлинской лазури [1]). Алкоголь, эѳиръ, разведенныя минеральныя кислоты (кромѣ 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. Ѣдкая известь, ѣдкій баритъ, окиси свинца и серебра разлагаютъ ихъ, при чемъ алкалоидъ выдѣляется. Въ растворахъ стрихнина появляется осадокъ даже при содержаніи 0,000071 грамма въ одномъ куб. сант. жидкости. И многія другія производныя амміяка, напр., анилинъ, хинолинъ, синаминъ, этиламинъ, метиламинъ и амиламинъ даютъ такіе-же осадки. Изъ неалкалоидныхъ ядовъ осаждаются особенно: *дигиталинъ* и *геллебореинъ*. Осадокъ перваго, будучи нагрѣтъ въ той-же жидкости, растворяется съ яркозеленымъ окрашиваніемъ; растворъ этотъ отъ прибавленія амміяка становится темносинимъ. Траппъ видѣлъ наступленіе этой реакціи даже при 0,0006 грамма. Мочевина, мочевая кислота, гиппуровая кислота, аспарагинъ не осаждаются. Если и можно предложить осаждать алкалоиды молибденофосфорной кислотой изъ водныхъ жидкостей, въ которыхъ они смѣшаны съ другими органическими и неорганическими веществами, затѣмъ выдѣлять ихъ изъ осадка посредствомъ ѣдкаго барита и растворять въ алкоголѣ [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

[1]) Ueber ein neues Reagens auf Alkaloide, Berlin, 1857. См. также въ Annal. d. Chem. u. Pharm., т. 104, стр. 45.

[2]) Молибденовокислый амміякъ въ кисломъ растворѣ прибавляется къ раствору фосфорнокислаго натра, подкисленному азотной кислотой; появляющійся, приблизительно черезъ 24 часа, желтый осадокъ отфильтровывается, промывается и взвѣшивается въ растворѣ соды; послѣдній выпаривается и нагрѣвается до тѣхъ поръ, пока выдѣляется амміякъ; охлажденный осадокъ растворяется въ водѣ и обработывается 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.

натронной соли, или, наконецъ, въ видѣ вольфрамово-фосфорнокислаго натра [1]) была впервые предложена Шейблеромъ [2]); она даетъ такіе же осадки, какъ и предъидущее соединеніе. Вообще осадки менѣе постоянны, чѣмъ отъ молибдено-фосфорной кислоты, нѣкоторые изъ нихъ даже болѣе растворимы, такъ что для нѣкоторыхъ только алкалоидовъ реактивъ этотъ имѣетъ преимущество. Относительно точности реакціи Шейблеръ сообщаетъ, что даже 0,000003 грм. стрихнина открывается по наступающей опалесценціи, а 0,0000015 грм. получается въ видѣ клочьевъ, которые могутъ быть отфильтрованы.

3) **Фосфорно-сурьмянистая кислота** предложена Шульце [3]). Алкалоидъ употребляется въ видѣ воднаго раствора, приготовленнаго съ небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты. Осадки аморфны, бо́льшею частью имѣютъ бѣлый цвѣтъ. Осадокъ бруцина становится при нагрѣваніи краснымъ, а при дальнѣйшемъ нагрѣваніи растворяется, окрашивая жидкость цвѣтомъ краснаго вина. Если нагрѣваніе будетъ продолжаться, то красный цвѣтъ постепенно снова исчезаетъ и происходитъ бѣловатый осадокъ. Даже при разведеніи 1:10000 реакція замѣтна. Осадокъ наблюдается при слѣдующихъ алкалоидахъ и при указанныхъ разведеніяхъ:

Стрихнинъ въ 5000 чч. воды даетъ бѣловатые хлопья, въ 25000 — небольшое помутнѣніе.

Хининъ въ 1000 чч. воды—бѣловатые хлопья, въ 5000—опалесцирующую жидкость.

Цинхонинъ 1:1000—синевато-бѣлые хлопья, 1:5000—опалесценцію.

Коффеинъ въ 1000 чч. воды—никакой реакціи.

Теоброминъ при 1:1000—незначительное помутнѣніе.

Пиперинъ при довольно значительномъ разведеніи — желтое помутнѣніе.

Атропинъ въ 1000 чч. воды даетъ бѣлый осадокъ, при нагрѣваніи сначала растворяющійся, но затѣмъ снова выдѣляющійся въ значительномъ количествѣ. И при разведеніи 1:5000 реакція еще явственно замѣтна.

Аконитинъ въ 1000 чч. воды даетъ бѣлый осадокъ; въ 25000 — слабую опалесценцію.

Вератринъ при 1:1000—грязнобѣлые клочья, а при 1:5000—опалесценцію.

Морфинъ при 1:1000—никакой реакціи.

Наркотинъ при 1:1000—желтовато-бѣлые хлопья, при 1:25000— незначительное помутнѣніе.

Кодеинъ при 1:1000—грязноватобѣлое помутнѣніе.

Никотинъ при 1:250—слабое помутнѣніе.

Конiинъ при 1:250—слабая опалесценція.

Дигиталинъ въ 1000 чч. воды даетъ незначительное помутнѣніе, сначала исчезающее при кипяченіи, затѣмъ 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. 182 и Erdm. Journ. f. pr. Chem., т. 80, стр. 211.

[3]) Annal. d. Chem., т. 109, стр. 177. Реактивъ приготовляется вливаніемъ по каплямъ въ концентрированный водный растворъ фосфорнокислаго натра пятихлористой сурьмы, такъ чтобы на 3 объема солянаго раствора приходился 1 объемъ послѣдней.

4) **Двойная соль іодистаго калія и іодистой ртути** была предложена, какъ реактивъ на алкалоиды, Планта и Дельфсомъ, а также Косса и Карпенэ [1]). Бо́льшая часть алкалоидовъ, взятыхъ въ водномъ растворѣ ихъ сѣрнокислыхъ или солянокислыхъ солей, даютъ съ этимъ реактивомъ бѣлые или желтоватые осадки, которые частью аморфны, частью кристалличны. Часть осадковъ, выдѣляющихся въ началѣ аморфными, становятся съ теченіемъ времени (послѣ 24—48 часовъ) тоже кристалличными. Изъ большаго числа изслѣдованныхъ мною алкалоидовъ я не замѣтилъ послѣдовательной кристаллизаціи осадка въ разведенныхъ растворахъ наркотина, тебаина, нарцеина, эметина, аконитина, дельфинина и бебеерина. Непоявленіе осадковъ я замѣтилъ въ разведенныхъ растворахъ коффеина, теобромина, солянина, дигиталина и кольхицина. Особенно характеристичны, по моимъ наблюденіямъ, реакціи этого вещества на конiинъ и никотинъ. Въ растворахъ этихъ алкалоидовъ Майеровскій реактивъ производитъ сначала бѣлый аморфный осадокъ, который вскорѣ сморщивается въ видѣ смолистаго вещества и плотно пристаетъ 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.
» *конiина* » » 1:800.

Какъ средство для выдѣленія алкалоидовъ изъ смѣсей съ другими веществами, названный реагентъ, хотя и былъ предложенъ, но непригоденъ. Хотя Майеръ и утверждаетъ, что экстрактивныя вещества не препятствуютъ осажденію, но онъ добавляетъ также, что свободный амміякъ, 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 выдѣлившагося 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 далѣе растворъ, составъ котораго мною указанъ и для количественнаго опредѣленія алкалоидовъ. По его вычисленіямъ, каждый куб. сант. раствора соотвѣтствуетъ

$^1/_{20000}$ эквивалента *стрихнина* = 0,0167 грм.
$^1/_{20000}$ » *бруцина* = 0,0233 »

[1]) Лучше всего брать предложенный Майеромъ титрованный растворъ и устонавливать его такъ, чтобы взято было 13,546 грамма сулемы и 49,8 грамма іодистаго калія, растворенныхъ въ 1 литрѣ воды (Pharm. Zeitschr. f. Russl., т. 2, стр. 502).

1/60000	эквивалента	*хинина*	=0,0108 грм.
1/60000	»	*цинхонина*	=0,0102 »
1/60000	»	*хинидина*	=0,0120 »
1/20000	»	*атропина*	=0,0145 »
1/10000	»	*аконитина*	=0,0268 »
1/20000	»	*вератрина*	=0,0269 »
1/30000	»	*морфина*	=0,0200 »
1/20000	»	*наркотина*	=0,0213 »
1/40000	»	*никотина*	=0,00405 »
1/20000	»	*коніина*	=0,00416 »

Числа эти я могъ подтвердить для стрихнина и бруцина, а для нѣкоторыхъ другихъ алкалоидовъ нашелъ числа, отклоняющіяся отъ приведенныхъ (см. ниже). Я бы совѣтовалъ производить опредѣленія въ неслишкомъ крѣпкомъ растворѣ сѣрнокислой соли, такъ чтобы содержаніе алкалоида равнялось, приблизительно, 1:200. Реактивъ прибавляютъ по каплямъ изъ бюретки. Конецъ реакціи можно узнать въ нѣкоторыхъ случаяхъ (кромѣ 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 помощію 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 помѣшать прилипанію 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 Дельфсъ, который приготовлялъ свою жидкость прямымъ растворѐніемъ красной іодистой ртути въ растворѣ іодистаго калія, получалъ нѣсколько иные результаты, чѣмъ вышеописанные. Такъ онъ видѣлъ, что въ кислыхъ растворахъ коффеина образуется аморфный осадокъ, который вскорѣ кристаллизуется, тогда какъ въ осадкахъ другихъ алкалоидовъ не наблюдалось такого перехода въ кристаллическое состояніе [1]).

Дѐ-Ври и Вальсеръ [2]) получали съ растворомъ *желтой іодистой ртути* (соли закиси) въ *іодистомъ каліи* при большинствѣ алкалоидовъ желтовато-бѣлые осадки, которые переходили въ алкоголь или эѳиръ, тогда какъ самые алкалоиды были нерастворимы въ этихъ жидкостяхъ. Коффеинъ и теобромінъ, по Вальсеру, не осаждаются.

5) **Двойная соль іодистаго калія и іодистаго висмута** оказалась, по моимъ изслѣдованіямъ, весьма чувствительнымъ реактивомъ на алкалоиды [3]). Употребляютъ алкалоидъ *въ водномъ* растворѣ, который долженъ содержать свободную сѣрную кислоту (на 10 куб. сант. жидкости прибавляютъ 4 капли концентрированной сѣрной кислоты). Присутствіе небольшаго 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 приготовлялъ такъ, что растворялъ іодистый висмутъ въ тепломъ концентрированномъ растворѣ іодистаго калія въ водѣ, затѣмъ разводилъ жидкость такимъ количествомъ концентрированнаго раствора іодистаго калія, какое оказывалось необходимымъ.

гаемы. Точно также должны быть исключены эѳиръ и въ особенности всякіе слѣды амиловаго спирта. Большинство алкалоидовъ, а именно: бруцинъ, стрихнинъ, морфинъ, курариновъ, атропинъ, аконитинъ, физостигминъ, хининъ, цинхонинъ, коніинъ, никотинъ, наркотинъ, коденинъ, папаверинъ, тебаинъ, дельфининъ, хелидонинъ, коффеинъ, берберинъ, бебееринъ даютъ оранжево-красные аморфные осадки. Хотя парценинъ, теобромінъ, вератринъ, дигиталинъ, соланинъ даютъ въ очень разведенномъ растворѣ только слабое помутнѣніе, но въ болѣе концентрированномъ растворѣ происходитъ также осадокъ, и при теобромінѣ послѣдній является кристаллическимъ. Осадки первыхъ изъ названныхъ алкалоидовъ при нагрѣваніи съ началѣ бо̀льшею частью нѣсколько съеживаются, но часть ихъ растворяется при продолжающемся нагрѣваніи, а при охлажденіи бо̀льшею частью снова выдѣляется. Амміякъ, гидраты щелочей и углекислыя соли щелочей разлагаютъ осадки съ выдѣленіемъ бѣлаго гидрата окиси висмута или основной углекислой соли. Для отдѣленія алкалоидовъ реактивъ этотъ рѣдко употребляется, такъ какъ осадки еще менѣе постоянны, чѣмъ при предъидущемъ реактивѣ. Точность реакціи для большинства алкалоидовъ, по видимому, по меньшей мѣрѣ равна точности предъидущаго реактива; часто она превосходитъ точность молибденофосфорной кислоты. Въ растворѣ 10 куб. сантим. воды и 4 капель концентрированной сѣрной кислоты 1/50000 грамма стрихнина даетъ уже слабое помутнѣніе, 1/25000 грм.—явственное помутнѣніе. 1/25000 грм. бруцина даетъ слабое помутнѣніе, 1/10000 грм. клочковатый осадокъ. 1/16000 грм. атропина даетъ слабое помутнѣніе, а 1/10000 — клочковатый осадокъ. 1/5000 грм. морфина даетъ слабое помутнѣніе, 1/2500 грм. — незначительный осадокъ. 1/50000 грм. хинина даетъ уже сильное помутнѣніе. Мочевина, гиппуровая кислота, мочевая кислота, креатинъ, креатининъ, аспарагинъ не осаждаются.

6) **Двойная соль іодистаго калія и іодистаго кадмія** предложена въ недавнее время Марме [1]). Онъ нашелъ, что стрихнинъ, бруцинъ, курариновъ, хининъ, хинидинъ, цинхонинъ, эметинъ, берберинъ, атропинъ, гіосціаминъ, аконитинъ, вератринъ, морфинъ, наркотинъ, коденинъ, тебаинъ, нарценинъ, никотинъ, коніинъ, дельфининъ, бебееринъ, цитизинъ и пиперинъ осаждаются этимъ реактивомъ; стрихнинъ и хининъ выдѣляются вполнѣ и въ видѣ клочковатыхъ осадковъ даже при разведеніи 1:10000. Глюкозиды, какъ, напр., амигдалинъ, салицинъ, флорицинъ, эскулинъ, сапонинъ, цикламинъ, опонинъ, дигиталинъ, глицеризинъ, колоцинтинъ, геллебореинъ, геллеборинъ, затѣмъ аспарагинъ, аллантоинъ, аллоксанъ, цистинъ, гуанинъ, мочевина, креатинъ, креатининъ, лёйцинъ, тауринъ, ксантинъ, коффеинъ и амміячныя соли не осаждаются. Осадки растворимы въ алкоголѣ и въ избыткѣ осаждающаго средства. Они бо̀льшею частью постепенно разлагаются, подобно тому, какъ осадки, полученные помощію двухъ предъидущихъ реактивовъ. Я могу вполнѣ подтвердить наблюденія Марме. Въ растворахъ около 1:10000 я могъ еще получить осадки для большинства названныхъ алкалоидовъ (при вератринѣ, атропинѣ и парценинѣ только въ болѣе концентрированныхъ растворахъ); кромѣ веществъ, изслѣдованныхъ Марме, я получалъ также осадки съ кокаиномъ, сангвинариномъ и папаверинома. Разведенные растворы теобромина, соланина, кольхицина не давали мнѣ никакихъ осадковъ. Большинство

[1]) Zeitschr. f. rat. Med., 1867. Реактивъ этотъ приготовляется изъ іодистаго кадмія такимъ-же образомъ, какъ и предъидущій.

указанныхъ 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 нашелъ въ началѣ аморфными, но затѣмъ вскорѣ кристаллизующимися. Такого перехода я не могъ наблюдать въ осадкахъ берберина, наркотина, дельфинина, аконитина, тебаина, коканина, сангвинарина, пиперина и конiина. Очень красиво кристаллизуется осадокъ никотина (подобно тому, какъ въ пунктѣ 4-мъ), осадокъ морфина (шелковистыя иглы), кодеина (квадратныя таблички), цинхонидина (длинные волосообразные кристаллы) и папаверина [1]).

Нѣкоторые алкалоиды, по моимъ наблюденіямъ, даютъ осадки и *съ двойной солью іодистаго калія и іодистаго цинка*. Въ растворахъ, концентрація которыхъ колебалась между 1:3000 и 1:6000, я получалъ осадки съ названнымъ реактивомъ при *стрихнинѣ, бруцинѣ, хининѣ, хинидинѣ, кодеинѣ и папаверинѣ*; осадки эти или тотчасъ-же кристаллизовались, или же вскорѣ дѣлались кристалличными. Они бо́льшею частью въ началѣ бѣлы, а затѣмъ болѣе или менѣе быстро окрашиваются въ желтый цвѣтъ. *Хинидинъ* даетъ сразу желтоватый кристаллическій осадокъ, обладающій дикроизмомъ. Осадокъ, остающійся аморфнымъ, я получилъ при *берберинѣ*. Очень незначительные осадки, которые, по видимому, основываются только на разложеніи реактива, я находилъ при цинхонинѣ, цинхонидинѣ, наркотинѣ, вератринѣ, атропинѣ и тебаинѣ; не образовалось осадковъ при морфинѣ, никотинѣ, конiинѣ и коффеинѣ. *Парцеинъ выдѣляется постепенно въ видѣ длинныхъ волосообразныхъ кристалловъ, которые по прошествіи 24 часовъ являются окрашенными въ прекрасный синій 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 іодистаго калія съ іодистыми соединеніями висмута, кадмія и цинка могутъ затѣмъ разлагаться ѣдкими щелочами или баритомъ и снова отдавать алкалоидъ въ растворы соотвѣтственныхъ веществъ.

7) **Двойная соль ціанистаго калія 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 хиноидина. Осадокъ цинхонина плавится при осторожномъ нагрѣваніи въ фіолетовую жидкость. Бруцинъ даетъ также кристаллическій осадокъ. Вообще всѣ осадки сходны въ томъ отношеніи, что они растворяются при нагрѣваніи и снова выдѣляются 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 Vierteljahrschr., Jg. 6, 422 и 8, стр. 518; Zeitschr. f. Chem. u. Pharm., 1863, стр. 630.

[3]) Относительно пригодности этого реактива для цѣлой группы нужно ждать дальнѣйшихъ опытовъ. — Впрочемъ, относительно реакціи алкалоидовъ хины см. также статью *фанъ-деръ-Бурга* въ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem., т. 4, стр. 273.

8) **Двойная соль ціанистаго калія и ціанистаго 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 представлявшіе 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 папаверинъ* выдѣляли тотчасъ-же аморфные осадки, изъ которыхъ осадокъ отъ наркотина вскорѣ становился студенистымъ, а позднѣе оба осадка дѣлались кристаллическими; *соляниномъ* постепенно выдѣлялъ аморфный осадокъ. Никакого осадка я не получалъ въ растворахъ коффеина, атропина, аконитина, парцеина, никотина, конiина и кольхицина. Ко всѣмъ этимъ пробамъ реактивъ долженъ быть прибавляемъ въ избыткѣ, и притомъ растворъ долженъ быть, по возможности, мало киселъ.

Съ двойной солью ціанистаго калія и ціанистой мѣди [2]) я также получалъ осадки въ растворахъ нѣкоторыхъ алкалоидовъ, но чувствительность этихъ реакцій невелика. Въ растворахъ сѣрнокислаго *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 конiина не замѣчалось осажденія.

Наконецъ, я долженъ замѣтить, что *желѣзисто-ціанистый* и *желѣзо-ціанистый калій*, а также *роданистый калій* 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 *курариномъ* 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. *Коффеинъ* въ началѣ не даетъ никакого осадка, но 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 ціанистаго калія; лучше всего приготовлять его ex tempore, такъ какъ онъ скоро разлагается.

[2]) Получаемый вливаніемъ мѣднаго купороса въ растворъ ціанистаго калія, взятый въ избыткѣ.

[3]) См. также Zeitschr. des oesterreich. Apothekervereins, Jg. 7, стр. 142.

соляной кислотѣ. *Теоброминъ* (кислый растворъ) даетъ въ началѣ опалесценцію, затѣмъ бурые хлопья. *Эметинъ* даетъ желтовато-бѣлый осадокъ. *Берберинъ* выдѣляетъ тотчасъ-же желтый осадокъ, растворимый въ холодной соляной кислотѣ. *Атропинъ, аконитинъ* и *вератринъ* при такомъ разведеніи не осаждаются [1]). *Физостигминъ* не даетъ никакого осадка. *Морфинъ* даетъ въ началѣ незначительное помутнѣніе, а по прошествіи 24 часовъ выдѣляетъ 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* выдѣляетъ лимонно-желтый осадокъ, въ которомъ чрезъ нѣкоторое время замѣчается начинающаяся кристаллизація. *Нарцеинъ* сначала не даетъ никакого помутнѣнія, но чрезъ полчаса начинается осажденіе желтыхъ кристалловъ, замѣтныхъ простымъ глазомъ. *Никотинъ* даетъ почти бѣлый осадокъ, растворимый въ соляной кислотѣ. *Конінъ* не выдѣляетъ осадка (отъ прибавленія алкоголя или эѳира 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. *Солянинъ* и *диталинъ* остаются прозрачными. *Берберинъ* даетъ оранжево-желтый осадокъ, остающійся аморфнымъ и нерастворимый въ соляной кислотѣ на холоду.

Для отдѣленія и полученія въ чистомъ видѣ алкалоидовъ и этотъ реактивъ можетъ быть употребляемъ только въ рѣдкихъ случаяхъ. Напротивъ, для опредѣленія подлинности нѣкоторыхъ алкалоидовъ онъ можетъ имѣть большую важность. Бо̀льшею частью двойныя хлористыя соединенія платины и алкалоидныхъ веществъ легко могутъ быть очищены отъ посторонніхъ примѣсей, и такъ какъ они довольно постоянны, то легко могутъ быть получены въ прочныхъ 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 взвѣшенныя 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); бруцинъ — 16,52% (Варрентрапъ и Вилль); кураринъ — 32,65% (Прейеръ); хининъ — 26,26% (Гергардтъ); хинидинъ [2]) — 27,38% (Гессе); цинхонинъ — 27,36% (Глазивецъ); кофеинъ—24,58% (Никольсонъ); теоброминъ—25,55% (Келлеръ); пиперинъ—

[1]) Что, конечно, не должно означать, чтобы нѣкоторые изъ нихъ, наприм., атропинъ, не выдѣляли осадковъ при большей концентраціи. Здѣсь я преимущественно имѣлъ въ виду дать масштабъ для чувствительности реакціи. Въ особенности начинающіе часто дѣлаютъ ту ошибку, что ожидаютъ появленія такихъ реакцій въ слишкомъ разведенныхъ растворахъ и тратятъ матеріялъ на опыты, которые не могутъ быть названы особенно характеристичными.

[2]) Высушенный при 130°.

12,70% (Портгеймъ); берберинъ—18,11% (Флейтманъ); морфинъ—19,52% (Либихъ); наркотинъ—15,72%—15,95% (Вертгеймъ), какъ аконелдинъ — 15,66% (Смисъ); кодеинъ — 19,11% (Андерсонъ); папаверинъ — 17,82% (Меркъ); тебаинъ—18,71% (Андерсонъ); нарцеинъ—14,52% (Гессе); дельфининъ—17,40% (И. Эрдманъ); никотинъ—34,25% (Барраль); конінъ—29,38% (Ортигоза).

Обратное полученіе алкалоида изъ двойной платиново-хлористой соли можетъ быть доступно такимъ образомъ, что осадокъ кипятится нѣкоторое время съ водою при пропусканіи сѣроводорода, затѣмъ выпаривается до-суха и изъ остатка алкалоидъ извлекается соотвѣтственнымъ растворяющимъ средствомъ.

10) **Хлористое золото** даетъ бо̀льшею частью желтые или бѣловатые осадки. При нейтральныхъ водныхъ растворахъ той-же концентраціи, которую мы указывали въ предъидущихъ опытахъ, хлористое золото (по возможности нейтральное) даетъ слѣдующія реакціи (пробы должны быть сохраняемы въ темнотѣ).

Стрихнинъ и *бруцинъ* даютъ грязноватожелтые 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) выдѣляетъ лимонно-желтый кристаллическій осадокъ. *Теоброминъ* (кислый растворъ) сначала едва даетъ мутность, позднѣе медленно выдѣляются немногочисленные нитевидные кристаллы. *Берберинъ* даетъ тотчасъ-же прекрасный оранжевый осадокъ. *Атропинъ* — прекрасный лимонно-желтый гіалиновый осадокъ. *Аконитинъ* — лимонно-желтый осадокъ; соединеніе золота постепенно возстановляется (чрезъ 24 часа). *Вератринъ* выдѣляетъ тотчасъ-же обильный свѣтложелтый аморфный осадокъ. *Физостигминъ* постепенно возстановляетъ. *Морфинъ* тотчасъ-же выдѣляетъ 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 выдѣляетъ синій отстой, а на стѣнкахъ сосуда по прошествіи 24-хъ часовъ выдѣляется возстановленное золото. *Кодеинъ* остается прозрачнымъ. *Папаверинъ* даетъ темножелтый осадокъ, въ которомъ постепенно замѣчается начало кристаллизаціи. *Тебаинъ* — весьма обильный красно-бурый осадокъ. *Нарцеинъ* выдѣляетъ тотчасъ-же желтый аморфный осадокъ; по прошествіи 20 — 30 часовъ находится возстановленное золото. *Никотинъ* остается прозрачнымъ; только въ болѣе концентрированныхъ растворахъ его происходитъ красноватый осадокъ, трудно растворимый въ соляной кислотѣ. *Конінъ* сначала даетъ незначительное помутнѣніе, которое затѣмъ увеличивается; осадокъ трудно растворимъ въ соляной кислотѣ. *Кольхицинъ* въ началѣ остается прозрачнымъ, затѣмъ постепенно мутится, по прошествіи получаса выдѣляетъ желтые хлопья, а чрезъ 24 часа — возстановленное золото. *Солянинъ* (въ кисломъ растворѣ) остается прозрачнымъ. *Диталинъ* въ началѣ остается прозрачнымъ, затѣмъ выдѣляетъ 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 имѣютъ по-

стоянный составъ и потому при прокаливаніи оставляютъ опредѣленное процентное содержаніе золота.

Высушенный при 100° осадокъ, произведенный хлористымъ золотомъ въ стрихнинѣ, даетъ 29,15% золота (Никольсонъ и Абель); въ хинидинѣ—40,04% (Гессе); въ коффеинѣ—37,02% (Никольсонъ); въ берберинѣ—29,16% (Перренъ); въ атропинѣ—31,37% (Планта); въ гіосціаминѣ — 34,6% (Клеминскій) [1]; въ акопитинѣ—22,06% (Планта); въ вератринѣ — 21,01% (Меркъ); въ эметинѣ — 29,7% (Г. П. Мазингъ).

Обратное полученіе алкалоида изъ части осадка, неразрушеннаго прокаливаніемъ, можетъ быть произведено также, какъ и при платинѣ.

Хлористый иридій (лучше всего въ соединеніи съ хлористымъ натріемъ) также осаждаетъ, по изслѣдованіямъ Планта [2], нѣкоторые алкалоиды (кромѣ морфина); тоже слѣдуетъ сказать и о *хлористыхъ соединеніяхъ палладія* (отвѣчающихъ окиси и закиси металла).

11) **Хлорная ртуть** (растворы тѣже, какъ и при предъидущихъ 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 кристалличнымъ. Осадокъ хинина растворяется въ растворахъ нашатыря. *Эметинъ* даетъ незначительное помутнѣніе. *Коффеинъ* въ началѣ остается прозрачнымъ, но затѣмъ выдѣляетъ нитевидные кристаллы, длиною до полудюйма, 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. *Акопитинъ* относится также, какъ стрихнинъ. *Вератринъ* въ началѣ остается прозрачнымъ, затѣмъ выдѣляетъ аморфный осадокъ, растворимый въ холодной соляной кислотѣ. *Морфинъ* остается прозрачнымъ. *Паркотинъ* и *кодеинъ* сначала даютъ незначительную муть, постепенно увеличивающуюся и по прошествіи 24 часовъ — отчасти кристаллизующуюся. *Папаверинъ* и *тебаинъ* сначала даютъ желтую муть, постепенно увеличивающуюся и легко исчезающую отъ прибавленія холодной соляной кислоты. *Царцеинъ* остается прозрачнымъ. *Никотинъ* и *конінъ* относятся, какъ и стрихнинъ. Осадокъ никотина временно растворимъ въ растворахъ нашатыря. *Кольхицинъ* остается прозрачнымъ. *Дельфининъ* даетъ бѣлую муть, затѣмъ аморфный осадокъ, растворимый въ теплой соляной кислотѣ. *Соляниннъ* остается прозрачнымъ. *Бебеериннъ* 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 сѣрнокислаго серебра и барита.

12) **Кислое хромокислое кали.** Въ растворахъ, такихъ-же, какъ и въ предъидущихъ опытахъ, насыщенный растворъ кислаго хромокислаго кали даетъ при *стрихнинѣ* желтый осадокъ, вскорѣ кристаллизующійся. Кристаллы

[1]) При изслѣдованіи, произведенномъ въ моей лабораторіи, Ренаръ нашелъ среднимъ числомъ 31,15%, Гопъ—37,10%.

[2]) Das Verhalten der wichtigsten Alkaloide gegen Reagentien, Heidelberg, 1846.

получаютъ съ концентрированной сѣрной кислотой прекрасное синефіолетовое окрашиваніе. *Бруцинъ* въ началѣ не даетъ никакого осадка, но затѣмъ выдѣляетъ длинные игловидные кристаллы, замѣтные простымъ глазомъ [1]. *Хининъ*, *хинидинъ*, *цинхонинъ* и *эметинъ* въ началѣ остаются прозрачными, затѣмъ постепенно мутятся и выдѣляютъ желтые аморфные осадки. Концентрированные (нейтральные) растворы тотчасъ-же выдѣляютъ осадки, которые вскорѣ кристаллизуются, по крайней мѣрѣ, при хининѣ и хинидинѣ. *Коффеинъ* остается прозрачнымъ. *Теоброминъ* (кислый растворъ) въ началѣ остается прозрачнымъ, затѣмъ постепенно выдѣляетъ аморфный осадокъ. *Берберинъ* даетъ аморфный желтый осадокъ. *Атропинъ*, *акопитинъ*, *вератринъ*, *морфинъ*, *наркотинъ*, *кодеинъ*, *папаверинъ* и *тебаинъ* въ началѣ прозрачны, затѣмъ постепенно выдѣляютъ осадокъ, представляющій неясную кристаллизацію. *Царцеинъ* (кислый растворъ) въ началѣ прозраченъ, постепенно образуетъ осадокъ, кристалличность котораго замѣтна уже простымъ глазомъ (нейтральный растворъ остается прозрачнымъ). *Никотинъ*, *конінъ*, *кольхицинъ* и *дельфининъ* относятся, какъ атропинъ. *Соляниннъ* остается прозрачнымъ. *Бебеериннъ* тотчасъ-же выдѣляетъ 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 бо́льшею частью 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, 1865).

Изъ растворовъ, одинаковыхъ съ описанными выше при опытахъ съ хлористой платиной, концентрированный водный растворъ пикриновой кислоты не осаждаетъ слѣдующихъ алкалоидовъ: *коффеина*, *теобромина*, *атропина* [2], *акопитина*, *морфина*, *кодеина*, *конііна*, *кольхицина*, *соляниніа* и *дигиталина*.

Временно мутится, но затѣмъ остается прозрачнымъ *никотинъ*. Свободный отъ кислоты растворъ даетъ желтый кристаллическій осадокъ (длинныя переплетенныя иглы).

Аморфные и затѣмъ некристаллизующіеся осадки получаются при *хининѣ*, *эметинѣ*, *вератринѣ*, *наркотинѣ*, *тебаинѣ*, *дельфининѣ* и *бебеериніа*.

Аморфные и затѣмъ постепенно кристаллизующіеся осадки получаются при *стрихнинѣ*, *бруцинѣ*, *хинидинѣ* и *цинхонинѣ*, *берберинѣ* (оранжевый осадокъ), *папаверинѣ* и *царцеинѣ*.

14) **Дубильная кислота** [3]) даетъ съ большинствомъ алкалоидовъ безцвѣтные или желтоватые осадки, которые, однако, потому уже не характеристичны, что реактивъ этотъ даетъ подобные-же осадки и съ другими не-

[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, выдѣляетъ чрезъ нѣкоторое время (24 часа) прекрасный кристаллическій осадокъ; акопитинъ также осаждается изъ болѣе концентрированныхъ растворовъ. См. также Arch. f. Pharm., т. 24, стр. 204 и Hager's Centralhalle, 1869, стр. 131.

[3]) Лучше всего употреблять свѣжеприготовленный водный растворъ таннина, но не tinctura gallarum.

алкалоидными и неядовитыми веществами. Напротивъ, вещество это пригодно для осажденія алкалоидовъ изъ смѣсей съ другими соединеніями. 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 служитъ для дальнѣйшихъ испытаній. Для нѣкоторыхъ изъ относящихся сюда веществъ способъ этотъ дѣйствительно заслуживаетъ вниманія.

Растворъ таннина осаждаетъ изъ растворовъ, имѣющихъ концентрацію 1:3000, при *стрихнинѣ* и *бруцинѣ* обильный бѣлый осадокъ, растворимый въ соляной кислотѣ. *Курарина* даетъ желтоватый осадокъ, растворимый въ соляной кислотѣ. *Хининъ*, *хинидинъ* и *цинхонинъ* даютъ желтовато-бѣлые осадки, растворимые въ соляной кислотѣ при нагрѣваніи. Послѣдніе растворы при охлажденіи снова становятся мутными. *Кофеинъ* даетъ постепенно незначительное помутнѣніе; отношеніе къ соляной кислотѣ въ теплотѣ одинаково съ предъидущимъ. *Теобромина* 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 нагрѣваніи 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. *Кодеинъ* даетъ обильную бѣлую муть, исчезающую отъ соляной кислоты на холоду. *Папаверинъ* и *тебаинъ* даютъ желтоватые осадки, растворимые въ соляной кислотѣ при нагрѣваніи и снова выдѣляющіеся при охлажденіи. *Нарцеинъ* даетъ бѣлую муть. *Никотинъ* и *коніинъ* 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. *Соланинъ* только по прошествіи 24-хъ часовъ выдѣляетъ незначительные хлопья, временно увеличивающіеся отъ прибавленія соляной кислоты, растворяющіеся при нагрѣваніи и выдѣляющіеся при охлажденіи. *Бебеерина* относится, какъ хининъ.

15) **Растворъ іода въ іодистомъ калій и іодная настойка** даютъ бо́льшею 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 *Р. Вагнеръ* и рекомендуетъ этотъ способъ (Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem., т. 4, стр. 387) для выдѣленія алкалоидовъ изъ смѣсей, но я могу посовѣтовать его только въ рѣдкихъ случаяхъ и именно тамъ, гдѣ можно быть увѣреннымъ, что іодъ не произведетъ значительнаго разложенія алкалоида.

Стрихнинъ, *бруцинъ*, *хинидинъ*, *цинхонинъ* (см. также § 185), *берберинъ*, *аконитинъ*, *вератринъ*, *морфинъ*, *наркотинъ*, *кодеинъ*, *папаверинъ*, *тебаинъ*, *коніинъ*, *кольхицинъ*, *дельфининъ*, *бебеерина* даютъ красные осадки цвѣта кошенили. *Хининъ*, *атропинъ*, *никотинъ* даютъ краснобурые осадки (совершенно чистый никотинъ даетъ въ началѣ желтый осадокъ, который при дальнѣйшемъ прибавленіи іода становится кошенильнокраснымъ). *Кофеинъ* даетъ грязноватый темнобурый осадокъ. *Нарцеинъ* 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 [1]) основалъ вспомогательныя средства для распознаванія.

Спиртные растворы алкалоидовъ рѣдко измѣняются настойкой 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* выдѣляетъ съ настойкой іода *желтовато-бурый кристаллическій осадокъ*. Если къ спиртному раствору алкалоида прибавить вмѣсто настойки іода *воднаго* раствора іода въ іодистомъ калій, то происходитъ кристаллическій осадокъ, который, если реактивъ былъ взятъ въ небольшомъ количествѣ, даетъ большею частью зеленые пятнистые 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 гидрохинонъ [2]). Изъ остальныхъ алкалоидовъ *дельфининъ* даетъ *тотчасъ-же* аморфный осадокъ. *Бруцинъ* и *папаверинъ* весьма постепенно выдѣляютъ бурые кристаллическіе осадки.

Для того, чтобы снова выдѣлить алкалоиды, осадокъ должно разложить какимъ-либо основаніемъ, напр., ѣдкимъ кали, при чемъ легко происходятъ вторичныя разложенія.

16) **Чистая концентрированная сѣрная кислота** [3]) растворяетъ нѣкоторые алкалоиды, давая характеристически окрашенныя жидкости, но еще бо́льшее число ихъ испытываетъ такія измѣненія отъ сѣрной кислоты только съ небольшой прибавкой азотной кислоты (Эрдманъ). Изъ числа алкалоидовъ, измѣняющихся отъ чистой сѣрной кислоты, должно назвать вератринъ и курарину, пиперинъ (Вильямъ А. Гюи) [4]), дельфининъ, сангвинарину.

Концентрированная азотная кислота, сама по себѣ, тоже даетъ окрашиваніе съ значительнымъ числомъ алкалоидовъ. По Гюи, она окрашиваетъ кодеинъ,

[1]) Ueber die Verbindungen des Jod mit den Pflanzenalkaloiden. Würzburg, Stuber. 1869.

[2]) См. Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jg. 2, стр. 79.

[3]) Во всякомъ случаѣ при этомъ должно дѣлать различіе между реакціями возможно чистой кислоты и такой, которая, какъ напр., acidum sulfuricum rectificatum фармакопеи, содержитъ еще небольшіе остатки окисловъ азота. Нѣкоторыя реакціи на цвѣта, описанныя для алкалоидовъ, въ дѣйствительности не наблюдаются, если сѣрная кислота не совершенно чиста.

[4]) Pharmaceut. Journal, т. 2, стр. 558 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 кровянокрасный цвѣтъ).

Въ нижеслѣдующемъ я сопоставляю реакціи, полученныя мною съ нѣкоторыми алкалоидами, и предоставляю читателю сравнить ихъ съ результатами, полученными Гюи, Эрдманомъ и др.

а) *Концентрированная сѣрная кислота* въ столь чистомъ видѣ, какъ только я могъ получить (0,25 куб. сант.), давала съ двумя миллигрм. алкалоида, полученнаго выпариваніемъ [1]) соотвѣтственнаго раствора на часовомъ стеклышкѣ *при обыкновенной температурѣ*, слѣдующія реакціи: *стрихнинъ* оставался неокрашеннымъ даже по прошествіи 24 часовъ. *Бруцинъ* окрашивался очень блѣднымъ розовымъ цвѣтомъ [2]). *Курариномъ* окрашивался красивымъ краснымъ цвѣтомъ, переходившимъ затѣмъ въ фіолетово-красный и блѣднѣвшимъ по прошествіи 5—6 часовъ. *Хининъ* даже чрезъ 24 часа оставался совершенно неокрашеннымъ. *Хинидинъ* слегка окрашивался въ свѣтложелтый цвѣтъ. *Цинхонинъ*, *коффеинъ* и *теобромина* 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. *Аконитинъ* даетъ свѣтлое, желто-бурое окрашиваніе, постепенно переходящее въ фіолетовое, а чрезъ 24 часа въ рыжевато-бурое. *Вератринъ* растворяется съ красивымъ желтымъ окрашиваніемъ, которое приблизительно чрезъ 5 минутъ становится красивымъ оранжевымъ, затѣмъ кровянокраснымъ 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 бо́льшую насыщенность. *Кодеинъ* чрезъ 20 часовъ остается неокрашеннымъ. Папаверинъ даетъ безцвѣтный растворъ (см. далѣе § 234). *Тебаинъ* сразу получаетъ красивое кровянокрасное окрашиваніе, принимающее чрезъ нѣкоторое время болѣе желтовато-красный оттѣнокъ. *Нарцеинъ* даетъ сѣровато-бурое, затѣмъ кровянисто-красное окрашиваніе. *Никотинъ* и *конiинъ* 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. *Соляниномъ* 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 сѣрной кислотой (способъ Керстинга для испытанія на азотную кислоту), то краснаго пояса на мѣстѣ соприкосновенія обоихъ слоевъ жидкости не получалось.

оттѣнокъ. *Бебеериномъ* 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*, *коллоцинтинъ*, *элатеринъ*, *конвольвулинъ*, *ялапинъ*, *амигдалинъ*, *популинъ* и *флоридзинъ* растворяются постепенно, окрашиваясь въ чисто красный цвѣтъ. *Сенегинъ*, *амиляцинъ*, *гесперинъ*, *лимонинъ* даютъ растворы съ желтовато-краснымъ цвѣтомъ. *Сапонинъ*, *сирингинъ* и *лигустринъ* съ фіолетово-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 фіолотово-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 фіолотовый цвѣтъ. *Гратіолинъ* становится оранжевымъ, затѣмъ—бурымъ и, наконецъ, краснымъ; *пикротоксинъ* становится желтымъ; *конвалямаринъ*—желтымъ, бурокраснымъ и, наконецъ, фіолетовымъ; *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, бо́льшею частью такія-же измѣненія. *Берберинъ* въ началѣ давалъ туже 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-фіолетовое. *Кодеинъ* сначала давалъ тоже, что́ и съ чистой сѣрной кислотой, затѣмъ (чрезъ 15 часовъ) синевато-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*, смѣшанныя по указанію Эрдмана [1]), давали со всѣми почти алкалоидами тѣ-же самыя реакціи, какъ и предъидущій реактивъ (или чистая сѣрная кислота). При *бруцинѣ* окрашиваніе, принимаемое кристаллами, сразу являлось яркокраснымъ 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. *Нарцеинъ* сразу получалъ ярко желтое, затѣмъ буровато-

[1]) *Эрдманъ* предложилъ (Annal. d. Chem. u. Pharm., т. 120, стр. 188) слѣдующую смѣсь, которую я буду называть «Эрдмановскимъ реактивомъ на алкалоиды»: 6 капель азотной кислоты уд. вѣса 1,25 растворяются 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.

d) Изъ замѣчательныхъ явленій, наступающихъ *при нагрѣваніи растворовъ* нѣкоторыхъ алкалоидовъ *съ сѣрной кислотой*, я упомяну о слѣдующихъ. *Растворъ морфина* [1]), нагрѣтый до 150° становится свѣтлокрасным, затѣмъ, временно, фіолетовымъ, а при болѣе сильномъ нагрѣваніи—грязноватозеленымъ. *Растворъ наркотина* становится при нагрѣваніи оранжевымъ, затѣмъ болѣе краснымъ, наконецъ, появляются синефіолетовыя полоски, а при начинающемся испареніи кислоты вся жидкость получаетъ гранатовый цвѣтъ (Гуземанъ). *Растворъ кодеина*, нагрѣтый до 150°, становится темнымъ буроватозеленымъ, затѣмъ по охлажденіи красноватымъ, а если вмѣсто чистой сѣрной 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 нагрѣваніи съ разведенными кислотами (сѣрной или соляной) характеристическій запахъ, замѣчаемый въ тепломъ водномъ растворѣ наперсточной травы. *Аконитинъ* при нагрѣваніи съ умѣренно-разведенной сѣрной кислотой на часовомъ стеклышкѣ получаетъ, когда кислота достигнетъ извѣстной концентраціи, фіолетовый цвѣтъ, но реакція эта еще лучше удается съ фосфорной кислотой (см. § 217). *Атропинъ* при нагрѣваніи буретъ. Но прекращеніи же нагрѣванія, лишь только появится бурый цвѣтъ, и по прибавленіи небольшаго количества воды замѣчаютъ сильный запахъ цвѣтовъ черемухи (см. § 208). Относительно *солянина* см. реакцію, описанную въ § 283. При нѣкоторыхъ алкалоидахъ лучше растворять ихъ въ разведенной сѣрной кислотѣ и затѣмъ постепенно выпаривать воду (наркотинъ, папаверинъ, кодеинъ, нарцеинъ, кураринъ).

e) *Концентрированная сѣрная кислота, содержащая* въ каждомъ куб. сант. 1 сантигр. *молибденовокислаго натра*, была предложена Фрёде [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, по прошествіи часа становится зеленоватымъ и остается таковымъ въ теченіи первыхъ 24 часовъ. *Хинидинъ* относится также. *Цинхонинъ*, *коффеинъ* и *теобромин* относятся, какъ стрихнинъ. *Пиперинъ* быстро желтѣетъ, вскорѣ становится бурымъ, почти чернымъ, а по прошествіи 24 часовъ даетъ буроватую жидкость, въ которой плаваютъ черные хлопья. *Эметинъ* растворяется съ краснымъ цвѣтомъ, который вскорѣ измѣняется въ зеленый. *Берберинъ* вскорѣ становится буроватозеленымъ, чрезъ полчаса—бурымъ, а чрезъ 24 часа даетъ бурую жидкость съ клочковатымъ осадкомъ. *Атропинъ* относится, какъ стрихнинъ. *Аконитинъ* даетъ желтобурый растворъ, дѣлающійся затѣмъ безцвѣтнымъ. *Вератринъ* даетъ желтый растворъ (цвѣта гуммигута), 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. *Гуземаннъ*, Anal. d. Chem. u. Pharm., т. 127, стр. 305 и *Драгендорфъ* въ Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 2, стр. 459.

[2]) Arch. f. Pharm., т. 176, стр. 54.

затѣмъ желтымъ, а чрезъ 24 часа—сине-фіолетовымъ. *Наркотинъ* сразу даетъ зеленый растворъ, быстро переходящій въ буроватозеленый, затѣмъ въ желтый и, наконецъ, въ красивый красный. *Кодеинъ* растворяется съ грязноватозеленымъ цвѣтомъ, который вскорѣ переходитъ въ великолѣпный синій (цвѣта берлинской лазури), остается таковымъ въ теченіи нѣкотораго времени и чрезъ 24 часа становится блѣдножелтымъ. *Папаверинъ* сразу даетъ зеленый растворъ, затѣмъ синій, фіолетовый и, наконецъ, вишневокрасный. *Тебаинъ* даетъ оранжевожелтый растворъ, дѣлающійся чрезъ 24 часа почти безцвѣтнымъ. Нарцеинъ—бурый растворъ, затѣмъ зеленый, красный и, наконецъ, синій. *Никотинъ*—желтоватый растворъ, чрезъ 24 часа—красноватый. *Коніинъ* — 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 темнооранжевый 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 буроватозеленымъ, чрезъ полчаса болѣе свѣтлымъ, чрезъ 24 часа—желтоватымъ. По моимъ наблюденіямъ, реактивомъ Фрёде весьма характеристично окрашиваются и нѣкоторые *глюкозиды*: такъ напримѣръ, *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. *Элатеринъ* даетъ желтый растворъ. *Популинъ*—фіолетовый. *Сирингинъ*—кровянокрасный, постепенно переходящій въ фіолетово-красный [1]).

f) Если къ тому-же количеству алкалоидовъ, какое употреблялось для вышеописанныхъ опытовъ, прибавлять по 8—10 капель *азотной кислоты* уд. вѣса 1,4 [2]), то замѣчаютъ слѣдующія реакціи. *Стрихнинъ* даетъ желтоватый растворъ, который позже становится темножелтымъ. *Бруцинъ* сразу окрашивается въ кровянокрасный цвѣтъ, затѣмъ растворяется, и растворъ чрезъ нѣсколько мгновеній становится оранжевымъ. *Курариномъ* принимаетъ пурпуровый цвѣтъ. *Хининъ*, *хинидинъ*, *цинхонинъ*, *коффеинъ* и *теобромин* даютъ безцвѣтные растворы. *Эметинъ* даетъ оранжевое, свѣтлѣющее затѣмъ окрашиваніе. *Пиперинъ* становится оранжевымъ, растворяется медленно. Растворъ получаетъ желтовато-зеленый цвѣтъ. *Берберинъ* даетъ темный буровато-красный растворъ. *Атропинъ* въ кристаллахъ становится бурымъ, но 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]) *Бёкингемъ* сдѣлалъ сообщеніе о томъ-же предметѣ (Americ. Journ. of. Pharm., 1873, стр. 149), которое не прибавляетъ ничего новаго къ вышеизложеннымъ фактамъ, обнародованнымъ мною шестью годами раньше.

[2]) Должно точно соблюдать концентрацію кислоты, такъ какъ кислоты съ бо́льшимъ или меньшимъ содержаніемъ воды даютъ иные результаты.

Паркотинъ даетъ желтый растворъ, дѣлающійся позже почти безцвѣтнымъ. *Кодеинъ* даетъ желтый растворъ. *Папаверинъ*—также, только цвѣтъ болѣе темный оранжевый. *Тебаинъ* и *нарцеинъ* относятся, какъ кодеинъ. *Никотинъ* слегка окрашиваетъ растворъ въ желтый цвѣтъ; если взять нѣсколько бо́льшее количество алкалоида (около $^1/_2$ капли), то получается фіолетово-красный растворъ, вскорѣ дѣлающійся болѣе кровянокрасным и, наконецъ, безцвѣтнымъ. *Коніинъ* даетъ безцвѣтный растворъ; въ бо́льшихъ количествахъ желтый, также переходящій въ безцвѣтный. Дымящаяся азотная кислота окрашиваетъ его въ синеватый цвѣтъ, затѣмъ въ оранжевый. *Кольхицинъ* тотчасъ-же окрашивается въ прекрасный фіолетовый цвѣтъ, затѣмъ въ бурый и, наконецъ, въ желтый. Дымящаяся азотная кислота даетъ окрашиваніе, измѣняющееся отъ фіолетоваго до индиго-синяго. При разведеніи бураго раствора водою онъ становится свѣтложелтымъ, а послѣ пересыщенія жидкости калійнымъ щелокомъ получаетъ, по Кубелю, оранжевожелтый. *Соляниннъ*, дающій вначалѣ безцвѣтный растворъ, получаетъ затѣмъ по краямъ красивое синее окрашиваніе. *Дигиталинъ* даетъ блѣднобурый растворъ. *Дельфининъ* окрашивается въ едва замѣтный желтоватый цвѣтъ. *Бебееринъ*—въ бурый. *Каскариллинъ* и *каріофиллинъ*—въ красно-фіолетовый.

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.

g) Тоже самое количество алкалоида, какое служило для предъидущихъ опытовъ, будучи растворено въ концентрированной сѣрной кислотѣ и обработано чрезъ 15—18 часовъ [1]) небольшимъ количествомъ *концентрированной азотной кислоты*, даетъ слѣдующія реакціи [2]). *Стрихининъ* остается неизмѣненнымъ. *Бруцинъ* становится розовымъ, затѣмъ быстро—оранжевымъ и, наконецъ, желтымъ. Даже пары концентрированной азотной кислоты даютъ туже реакцію, если только заставить ихъ попадать на часовое стеклышко [3]). При такомъ производствѣ опыта красное окрашиваніе чаще можетъ быть вызвано снова. *Хининъ*, *хинидинъ*, *цинхонинъ*, *коффеинъ* и *теоброминъ* остаются неизмѣненными. *Пиперинъ* даетъ зеленовато-бурый растворъ, быстро переходящій въ красно-бурый. *Кубебинъ*—фіолетовый растворъ, медленно принимающій цвѣтъ умбры. *Берберинъ*—оливковозеленый растворъ, переходящій въ темный буроораижевый. *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 150° и затѣмъ по охлажденіи смѣшаны съ азотной кислотой.

[2]) Всегда должно прибавлять кислоту съ какой-либо одной стороны часоваго 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 даннаго алкалоида въ концентрированной сѣрной кислотѣ на порошкообразную селитру. См. реакціи на морфинъ у *Фрёде*, Arch. f. Pharm., т. 176, стр. 54.

[3]) Подносятъ стеклянную палочку, смоченную въ концентрированной кислотѣ, и дуновеніемъ направляютъ пары ея на часовое стеклышко.

темновишневый растворъ, переходящій въ чистый свѣтловишневый. *Морфинъ*—красноватый растворъ, переходящій въ красный синефіолетовый, затѣмъ вскорѣ кровянокрасный и, наконецъ, въ темнооранжевый. Растворъ морфина въ сѣрной кислотѣ, нагрѣтый почти до 150° или нагрѣваемый въ теченіи получаса при 100°, измѣняется по охлажденіи отъ малѣйшихъ количествъ азотной кислоты такимъ-же образомъ. Для морфина разведенная азотная кислота должна быть предпочитаема 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 фіолетовый и, наконецъ, въ грязноватозеленый. *Паркотинъ* (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 яркокрасным ъ, съ полуторнохлористымъ желѣзомъ—фіолетовымъ и затѣмъ на продолжительное время—вишневокрасным ъ. *Кодеинъ* даетъ синеватый растворъ, дѣлающійся затѣмъ вишневокрасным ъ, кровянокрасным ъ и, наконецъ, оранжевымъ; растворъ, нагрѣтый до 150° и по охлажденіи смѣшанный съ азотной кислотой, становится кровянокрасным ъ. *Папаверинъ* даетъ растворъ, являющійся въ теченіи нѣкотораго времени яркофіолетовымъ, затѣмъ оранжевымъ и, наконецъ, грязноватожелтымъ. *Тебаинъ* даетъ желтый растворъ, дѣлающійся оранжевымъ, а затѣмъ вскорѣ—свѣтложелтымъ. Полуторнохлористое желѣзо не измѣняетъ его. *Нарцеинъ* даетъ желтый растворъ, являющійся временно фіолетовымъ, затѣмъ быстро переходящій въ розовый и, наконецъ, въ безцвѣтный. *Никотинъ* и *коніинъ* остаются неизмѣненными. *Кольхицинъ* даетъ желтый растворъ, переходящій въ красивый фіолетовокрасный, затѣмъ въ синій и, наконецъ, въ орѣховый. *Соляниннъ* и *дигиталинъ* даютъ блѣдножелтые растворы. *Дельфининъ* дѣлается болѣе свѣтлымъ, *бебееринъ* не подвергается дальнѣйшимъ измѣненіямъ. *Пиментинъ* относится также, какъ морфинъ и каріофиллинъ. Нѣкоторые безазотистые *глюкозиды* тоже подвергаются характеристическимъ измѣненіямъ отъ концентрированной азотной кислоты. Такъ, напримѣръ, *сирингинъ* и *лигустринъ* даютъ съ ней, по Кромайеру, синіе растворы.

h) Для *дигиталина* характеристично то, что сѣрнокислый растворъ его, приходящій въ соприкосновеніе подъ стекляннымъ колоколомъ съ *парами брома*, окрашивается красивымъ фіолетовокраснымъ цвѣтомъ. Отношенія другихъ алкалоидныхъ веществъ при тѣхъ-же условіяхъ таковы: *стрихининъ* и *бруцинъ* получаютъ по краямъ бурое окрашиваніе, а чрезъ 24 часа—желтоватобурое; *хининъ* и *цинхонинъ* окрашиваются по краямъ въ желтоватый цвѣтъ; *коффеинъ*—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 фіолетоваго, даже въ теченіи 24 часовъ. *Морфинъ* вскорѣ обезцвѣчивается. *Паркотинъ* получаетъ постепенно буроватое, затѣмъ вишнево-красное окрашиваніе. *Кодеинъ* сначала безцвѣтенъ, чрезъ 24 часа становится синимъ. *Папаверинъ* обезцвѣчивается, затѣмъ по краямъ становится буроватымъ. *Тебаинъ* становится кровянокрасным ъ, позднѣе оранжевымъ. *Нарцеинъ*, *никотинъ* и *коніинъ*—безцвѣтными. *Кольхицинъ*—бурымъ, по краямъ

оранжевымъ; *соляниномъ*—бурымъ; *дигиталинъ* и *дигиталеинъ*—фіолетовыми. *Дельфининъ* окрашивается свѣтлымъ кровяно-краснымъ цвѣтомъ, позднѣе—бурымъ. *Беберинъ*—грязноватокраснымъ цвѣтомъ и остается таковымъ въ теченіи первыхъ 24 часовъ.

Окрашиванія эти удаются гораздо лучше, на что обратилъ вниманіе Отто, если къ раствору алкалоида въ концентрированной сѣрной кислотѣ постепенно прибавлять *бромовой воды* [1]. 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 *соляниномъ* и *кодеинѣ* отъ прибавленія такого-же объема бромовой воды замѣчаютъ появленіе красныхъ полосокъ. Жидкость долгое время остается красноватой и при соляниномъ становится, наконецъ, мутной отъ выдѣляющихся бурыхъ хлопьевъ. *Дельфининъ* даетъ красную смѣсь, быстро блѣднѣющую; *бруцинъ* даетъ ту-же реакцію, какъ и съ азотной кислотой. *Аконитинъ*, *колхицинъ*, *наркотинъ*, *морфинъ* и *тебаинъ* не даютъ никакихъ замѣтныхъ явленій. Растворъ *нарцеина* въ сѣрной кислотѣ обезцвѣчивается отъ прибавленія бромовой воды. *Физостигминъ*, растворенный въ сѣрной кислотѣ, принимаетъ съ бромовой водой красно-бурое, весьма постоянное окрашиваніе. Если, наоборотъ, вливать сѣрнокислый растворъ по каплямъ въ бромовую воду, то происходитъ чистожелтый осадокъ.

[1]) Нѣкоторые изъ растворовъ алкалоидовъ въ концентрированной сѣрной кислотѣ (см. въ пунктѣ a), сохраняемые въ теченіи 15—18 часовъ, замѣчательнымъ образомъ измѣняются при *смѣшиваніи съ водою* (съ 4 объемами).

Я укажу здѣсь на слѣдующія реакціи. *Становятся безцвѣтными* растворы кубебина, аконитина, кодеина, папаверина и тебаина. Растворъ *пиперина* становится бурымъ. Растворъ *берберина* выдѣляетъ желтые хлопья. Растворъ *наркотина*—свѣтлокрасно-бурымъ. Растворъ *нарцеина*—грязноватымъ свѣтловишневымъ. Растворъ *дельфинина*—грязноватымъ свѣтлорозовымъ.

Остается *неизмѣненнымъ* окрашиваніе растворовъ *бруцина* и *колхицина*.

Эти водныя жидкости при нейтрализаціи амміякомъ измѣняются. Растворъ *бруцина* становится краснымъ, при пересыщеніи—красновато-желтымъ. *Пиперинъ* выдѣляетъ бурые хлопья. *Берберинъ*—тоже; хлопья растворяются въ избыткѣ амміяка. *Аконитинъ* обезцвѣчивается. *Вератринъ* выдѣляетъ бурые хлопья, растворяющіеся въ избыткѣ съ желтымъ окрашиваніемъ раствора. *Морфинъ* становится бурымъ, при пересыщеніи—желтымъ. *Наркотинъ* относится, какъ берберинъ. *Тебаинъ* становится мутнымъ, при пересыщеніи—желтымъ. *Нарцеинъ* даетъ желтовато-бурые хлопья, растворимые въ избыткѣ съ желтымъ окрашиваніемъ. *Колхицинъ* становится бурымъ, при пересыщеніи краснобурымъ. *Соляниномъ* 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

[1]) Я беру вмѣсто этой воды растворъ бромоватокислой и бромисой соли, получаемый введеніемъ брома въ калійный щелокъ (1 : 8).

указать на то, что и тамъ, гдѣ нѣсколько такихъ веществъ должны быть отдѣлены вмѣстѣ, раздѣленіе это возможно. Представимъ себѣ, напримѣръ, такой случай, что амиловымъ алкоголемъ безъ употребленія бензина изолированы были стрихнинъ и морфинъ вмѣстѣ; тогда первый изъ названныхъ алкалоидовъ могъ бы быть извлеченъ изъ смѣси нагрѣтымъ бензиномъ. При изолированіи смѣси стрихнина и бруцина послѣдній могъ бы быть почти совершенно извлеченъ абсолютнымъ алкоголемъ; изъ смѣси цинхонина и хинина послѣдній можетъ быть извлеченъ эѳиромъ. Изъ смѣси морфина и нарцеина теплая вода извлекла бы, по Кубли, послѣдній. Изъ смѣси наркотина, кодеина, папаверина и тебаина, кодеинъ извлекается холоднымъ амиловымъ 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, выдѣленныхъ 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., ѣдкое кали и ѣдкій натръ осаждаютъ морфинъ изъ растворовъ его солей, но снова растворяютъ его, будучи употреблены въ избыткѣ. Точно также амміякъ относится къ морфину; растворъ его въ этомъ реактивѣ при стояніи на воздухѣ испаряетъ амміякъ, и тогда алкалоидъ снова выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ. Совершенно выдѣляется изъ растворовъ калійнымъ щелокомъ, напр. наркотинъ. Нѣкоторые алкалоиды осаждаются также изъ кислыхъ растворовъ кислыми углекислыми щелочами (наркотинъ и др.). Другіе остаются въ растворѣ при употребленіи этихъ веществъ (наприм. стрихнинъ)—очевидно, потому, что образуется растворимая нейтральная или кислая углекислая соль. Бо́льшею частью растворы углекислыхъ солей разлагаются долговременнымъ нагрѣваніемъ, такъ что алкалоидъ постепенно выдѣляется. Янсенъ основалъ на этомъ отдѣлительный способъ для стрихнина (§ 167).

Фрезеніусъ на основаніи различнаго отношенія отдѣльныхъ алкалоидовъ (и салицина) къ осаждающимъ средствамъ установилъ систематическій ходъ анализа для открытія алкалоидовъ, относительно котораго я отсылаю читателя къ подлинному сочиненію [1]).

Клеинскій [2]) также далъ подобный способъ, съ которымъ, однако, я не могу вполнѣ согласиться по различнымъ причинамъ.

Неоднократно старались 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 бо́льшею частью можемъ располагать при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ, довольно трудно найти такой путь, при которомъ можно бы воспользоваться упомянутыми свѣтовыми реакціями. И работа Бюшье [3]) о томъ-же предметѣ даетъ мало пригоднаго для нашей цѣли. Болѣе

[1]) См. Anleit. zur qualit. 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 раздѣляю съ Гельвигомъ.

Флуоресценція растворовъ свойственна слишкомъ небольшому числу алкалоидовъ, чтобы ей можно было придать болѣе общее значеніе. Ею можно, наприм., воспользоваться для отличія хинина и хинидина отъ цинхонина. Весьма рѣзко она выражается, говорятъ, въ растворахъ Гессевскаго хлорогенина.

Въ недавнее время Гельвигъ указалъ (l. c.) на *возгоняемость* многихъ алкалоидовъ и описалъ формы возгоновъ, а также микроскопическія свойства нѣкоторыхъ алкалоидныхъ соединеній.

Хотя съ одной стороны нельзя не сознаться, что результаты, полученные Гельвигомъ, далеко еще неудовлетворительны, но съ другой стороны въ способѣ 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 соланинъ, 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 амміякомъ дѣлаются таковыми возгоны морфина и стрихнина. Разведенныя кислоты: соляная, азотная и сѣрная тотчасъ-же превращаютъ возгоны морфина и стрихнина въ кристаллическія соли, что въ возгонахъ бруцина, атропина, аконитина и соланина 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 коффеина, теобромина, цинхонина и др. [1]).

Наконецъ, здѣсь должно обратить вниманіе на *кристаллизацію* алкалоидовъ. Довольно значительное число ихъ отличается большою наклонностью къ кристаллизаціи. Но форма кристаллизаціи обнаруживаетъ иногда значительныя различія, смотря по тѣмъ условіямъ, при которыхъ произошло выдѣленіе алкалоида; 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: *Гюи*, Pharm. Journ. and Trans., т. 8, стр. 718; т. 9, стр. 10, 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 смотрѣть на это дѣло, указана уже мною въ предисловіи. И въ первомъ изданіи этой книги я не игнорировалъ этого вопроса, какъ это утверждаетъ Кёлеръ въ своемъ рефератѣ (Zeitschr. f. ges. Naturwissensch.), чему доказательствомъ служатъ страница VI предисловія и стран. 242 текста.

[2]) Послѣ того, какъ уже ранѣе его *Гюнефельдъ* (Chem. d. Rechtspflege, Berlin, 1823), *Андерсонъ* (Pharm. Centralbl. f. 1848, стр. 591), *Тейлоръ* (On Poisons), *Гюи*, (Principles of forensic medicine), *Бріанъ* и *Шоде* (Médecine légale, Paris, 1858) и другіе

§ 160. Относительно *глюкозидовъ*, изъ которыхъ довольно многіе упоминаются въ этомъ отдѣлѣ, также должно указать на нѣкоторыя ихъ особенности, опредѣляющія ихъ общій характеръ.

Прежде всего должно указать на свойство этихъ тѣлъ распадаться подъ вліяніемъ ферментовъ, кислотъ или основаній, и притомъ такъ, что *между продуктами распаденія всегда находится и сахаръ*. Для большинства ихъ распаденія этого легко удается 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 распаденія, то при нѣкоторыхъ реакціяхъ, наприм., при извѣстной Петтенкоферовской пробѣ на желчныя кислоты, они могутъ замѣнять сахаръ. Поэтому красное окрашиваніе, наступающее съ желчнокислымъ натромъ и сѣрной кислотой, можетъ быть считаемо реакціей на *цѣлую группу*, особенно *при глюкозидахъ*, которые не принимаютъ краснаго цвѣта отъ одной сѣрной кислоты. Г. Брунеръ предлагаетъ эту реакцію въ особенности для дигиталина, но добавляетъ при этомъ, что она удается также съ амигдалиномъ, салицином, флорицином, кверцитрином, эскулином, глицирізѣномъ, но не удается съ пикротоксином, кольхицином, атропином, дельфинином и аконитином.

Кромѣ того, большинство упомянутыхъ здѣсь глюкозидовъ способно къ кристаллизаціи. 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 продѣлывать весь этотъ анализъ, если не имѣемъ возможности предполагать присутствіе какихъ-либо опредѣленныхъ веществъ. Относительно спеціяльныхъ способовъ отдѣленія одного только или нѣсколькихъ алкалоидовъ и т. д. мы ссылаемся на сказанное ниже въ соотвѣтственныхъ главахъ.

I. Извлекаютъ объэктъ, 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 остатокъ, затѣмъ смѣшиваютъ вмѣстѣ полученныя вытяжки. Если остатокъ долженъ быть затѣмъ под-

пытались воспользоваться микроскопическими свойствами алкалоидовъ и отдѣльныхъ ихъ соединеній для судебной химіи. Дальнѣйшей и весьма обстоятельной работой, со многими рисунками, мы обязаны *Эрларту*. См. N. Jahrb. f. Pharm., т. 25, стр. 129, 193 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 соляninъ, кольхицинъ, тебаинъ и нѣкоторые глюкозиды —.буде нужно 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 кольхицина, дигиталина и т. д., нагрѣваніе даже и до 100° не можетъ оказывать никакихъ вредныхъ вліяній, если только не прибавлять значительнаго избытка сѣрной 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 вполнѣ 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 впослѣдствіи [1]).

II. Полученныя вытяжки выпариваютъ до начала сиропообразной консистенціи [2]), смѣшиваютъ остатокъ съ 3—4-кратнымъ объемомъ алкоголя, вымачиваютъ въ теченіи 24 часовъ при температурѣ 30°, затѣмъ сильно охлаждаютъ жидкость и отфильтровываютъ выдѣлившіяся при этомъ постороннія вещества. Остатокъ на фильтрѣ промываютъ спиртомъ въ 70% по Тр.

III. По отгонаніи отъ фильтрата алкоголя водный остатокъ выливается въ достаточно большую стклянку, охлаждается, если

[1]) При изслѣдованіи крови часто гораздо лучше сначала высушить кровь, измельчить ее въ порошокъ и затѣмъ извлекать водой, содержащей сѣрную кислоту (см. «Beiträge zur gerichtl. Chemie»). Только тамъ, гдѣ ожидаемъ встрѣтить такъ называемые летучіе «алкалоиды, способъ этотъ непригоденъ.

Процѣживаніе 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 равномѣрно распредѣлить его въ жидкости и послѣ вымачиванія смѣси тотчасъ-же прибавить къ ней въ 5—6 разъ бо́льшій объемъ алкоголя.

[2]) Въ случаяхъ, гдѣ могутъ быть предполагаемы соляninъ, тебаинъ и легко разлагаемыя вещества (глюкозиды и т. д.), лучше не производить выпариванія вытяжекъ.

нужно, разводится небольшимъ количествомъ воды и фильтруется. Затѣмъ въ кисломъ же состояніи онъ извлекается при обыкновенной температурѣ свѣжеперегнаннымъ петролевымъ эѳиромъ при сильномъ и частомъ взбалтываніи. Послѣ раздѣленія обѣихъ жидкостей петролевый эѳиръ удаляется. Онъ содержитъ нѣкоторыя примѣси (красящія вещества и т. д.), которыя этимъ путемъ могутъ быть удалены. Кромѣ того, онъ можетъ содержать еще неудаленныя перегонкой эѳирныя масла, карболовую кислоту, пикриновую кислоту и т. д., а также *пиперинъ*. Взбалтываніе съ петролевымъ эѳиромъ 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) *кристалличенъ.*	2) *аморфенъ.*	3) *жидокъ и сильно пахучъ.*
a) Онъ желтоватъ и трудно летучъ. α) Кристаллы растворяются при обливаніи концентрированной сѣрной кислотой въ свѣтло-желтую, затѣмъ бурую и зеленовато-бурую жидкость: *пиперинъ* (§ 195). β) Растворъ въ сѣрной кислотѣ остается желтымъ; ціанистый калій и калійный щелокъ окрашиваютъ его при нагрѣваніи въ кровяно-красный цвѣтъ [1]): *пикриновая кислота* [1]) (§ 596). b) Онъ безцвѣтенъ, легко летучъ и сильно пахучъ: *камфора и сходныя съ нею вещества* (§ 48).	a) Онъ твердъ. α) Съ концентрированной сѣрной кислотой даетъ сразу фіолетовый растворъ, затѣмъ зеленовато-синій: *составная часть черной чемерицы* (§ 223, выноска). β) Растворъ желтаго цвѣта, который постепенно переходитъ въ фіолетово-красный и затѣмъ въ рыжевато-бурый: *составная часть аконита и продуктъ разложенія аконитина* (§ 216). b) Онъ мягокъ, имѣетъ острый вкусъ и производитъ красноту на кожѣ: *капсицинъ* (§ 376).	*эѳирныя масла, фенилъ кислота* и т. д. (§§ 46 и 62).

Такимъ образомъ можно надѣяться, что вещества, означенныя въ пунктахъ 1. b), 2) и 3), постепенно выдѣлятся вполнѣ, тогда какъ нельзя того-же ожидать относительно пиперина и пикриновой кислоты.

IV. Затѣмъ водная жидкость такимъ-же образомъ взбалтывается съ бензиномъ, и отдѣленный бензинъ выпаривается. Если

[1]) Точно также желтая анилиновая краска и стрихниновая кислота (см. § 285) получаютъ съ ціанистымъ каліемъ и калійнымъ щелокомъ бурое окрашиваніе.

остатокъ отъ выпариванія представляетъ признаки присутствія какого-либо алкалоида, особенно *коффеина*, то водную жидкость нѣсколько разъ обработываютъ новыми порціями бензина до тѣхъ поръ, пока проба послѣдней бензинной вытяжки не дастъ при выпариваніи никакого замѣтнаго остатка. Бензинныя вытяжки сливаются вмѣстѣ, промываются одинъ разъ взбалтываніемъ съ перегнанной водой [1]), снова отдѣляются, фильтруются; отъ фильтрата бо́льшая часть бензина отгоняется, а остальная жидкость распредѣляется на нѣсколькихъ часовыхъ стеклышкахъ и выпаривается. Должно позаботиться о томъ, чтобы, если чрезъ фильтру пройдетъ нѣсколько капель водной жидкости, то послѣдняя не подвергалась бы выпариванію вмѣстѣ съ бензинной вытяжкой.

Остатокъ отъ выпариванія можетъ содержать: *коффеинъ*, *колхицинъ*, *кубебинъ*, *дигиталинъ*, *кантаридинъ*, *коллоцинтинъ*, *элатеринъ*, *каріофиллинъ*, *абсинтіинъ*, *каскариллинъ*, *популинъ*, *сантонинъ* и т. д., а также слѣды *вератрина*, *дельфинина*, *физостигмина* и *берберина*.

Послѣ предварительной обработки петролевымъ эѳиромъ могутъ еще оставаться части пиперина и пикриновой кислоты.

Остатокъ бензинной вытяжки изъ кислаго раствора можетъ быть:

1) *кристалличенъ*.

a) Хорошо сформированные безцвѣтные кристаллы.

α) Сѣрная кислота растворяетъ нитевидные кристаллы въ безцвѣтную жидкость; выпариваніе съ хлорной водой оставляетъ остатокъ, дающій съ амміякомъ мурексидовую реакцію:
коффеинъ (§ 192).

β) Сѣрная кислота не окрашиваетъ ромбическихъ кристалловъ. Вещество это, будучи растворено въ маслѣ и помѣщено на кожу, образуетъ на ней пузыри:
кантаридинъ (§ 312).

2) *аморфенъ*.

a) Безцвѣтные или блѣдно-желтые остатки.

α) Сѣрная кислота даетъ вполнѣ желтый растворъ, который затѣмъ становится краснымъ. Реактивъ Фрёде не окрашиваетъ его въ фіолетовый цвѣтъ:
элатеринъ (§ 326).

β) Сѣрная кислота даетъ красный растворъ. Реактивъ Фрёде окрашиваетъ его въ фіолетово-красный цвѣтъ. Дубильная кислота не даетъ осадка:
популинъ (§ 194, выноска).

[1]) Эта и получаемыя затѣмъ промывныя воды примѣшиваются къ водной вытяжкѣ. Если послѣдняя получитъ вслѣдствіе того слишкомъ значительный объемъ, то выпариваніемъ на водяной банѣ она снова концентрируется. Если такая концентрація является необходимой, когда жидкость (позднѣе) стала уже щелочною, то щелочная реакція устраняется прибавленіемъ небольшаго количества кислоты и затѣмъ, по достиженіи надлежащей концентраціи, снова возстановляется прибавленіемъ амміяка.

γ) Сѣрная кислота сначала не окрашиваетъ чешуйчатыхъ кристалловъ; они только медленно краснѣютъ. Они не вызываютъ на кожѣ образованія пузырей. Теплый алкогольный калійный 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).

b) Кристаллы отъ блѣдно чисто-желтаго цвѣта:

α) *пиперинъ* (см. III b. 1. a. α).

β) *пикриновая кислота* (ib. β).
Калійный щелокъ растворяетъ кристаллы съ пурпуровымъ цвѣтомъ.
алоэтинъ (§ 332).

c) Бо́льшею частью только неявственные 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:
дигиталинъ (§ 192).

β) Сѣрная кислота даетъ оранжевый растворъ, затѣмъ бурый и, наконецъ, красно-фіолетовый. Азотная кислота даетъ желтый растворъ, а вода выдѣляетъ изъ этого раствора студенистое вещество. Сѣрная кислота и бромъ не даютъ краснаго окрашиванія:
гратіолинъ (§ 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).

d) Бо́льшею частью только неявственно желтые кристаллы. Сѣрная кислота даетъ амміяково-зеленый растворъ. Спиртный растворъ даетъ съ іодистымъ каліемъ безцвѣтный съ зеленоватымъ отливомъ осадокъ:
берберинъ (§ 197).

γ) Сѣрная кислота даетъ яркокрасный растворъ. Реактивъ Фрёде окрашиваетъ его въ красивый синевато-красный цвѣтъ. Дубильная кислота даетъ желтовато-бѣлый осадокъ:
коллоцинтинъ (§ 326).

δ) Сѣрная кислота окрашиваетъ постепенно красивымъ краснымъ цвѣтомъ, тогда какъ дубильная кислота не даетъ осадка:
составная часть испанскаго перца (§§ 326 и 235).

b) Чисто желтые остатки.

α) Сѣрная кислота даетъ желтый растворъ, который отъ прибавленія азотной кислоты становится зеленымъ, затѣмъ быстро переходитъ въ синій и фіолетовый цвѣтъ:
колхицинъ (§ 275).

β) Сѣрная кислота даетъ растворъ съ выдѣленіемъ фіолетоваго порошка. Калійный щелокъ даетъ красное окрашиваніе. Сѣрнистый аммоній окрашиваетъ жидкость въ фіолеговый цвѣтъ, а при нагрѣваніи въ индигосиній.
хризаминовая кислота (§§ 600 и 286).

c) Зеленоватый, горькій остатокъ, растворяющійся въ концентрированной сѣрной кислотѣ съ бурымъ окрашиваніемъ, а въ реактивѣ Фрёде сначала также съ бурымъ, затѣмъ переходящимъ съ краевъ въ зеленое синефіолетовое и, наконецъ, фіолетовое окрашиваніе:
составныя части полыни и между ними абсинтіинъ (§ 326).
Кромѣ того, *квассинъ*, *меніантинъ*, *эриколинъ*, *дафнинъ*, *кицинъ* и др. соединенія, о которыхъ будетъ сказано въ прибавленіи (§ 331).

II съ помощію бензина при бо́льшей части веществъ тоже нелегко удается достигнуть совершеннаго очищенія водная раствора.

V. Затѣмъ переходятъ къ взбалтыванію воднаго раствора съ хлороформомъ.

Въ хлороформъ переходятъ преимущественно слѣдующія вещества: теобромининъ, нарцеинъ, папаверинъ, цинхонинъ, жервинъ, далѣе пикротоксинъ, сирингинъ, дигиталинъ, геллебореинъ, конвалямаринъ, сапонинъ, сенегинъ, смиляцинъ. Наконецъ, въ него переходятъ также оставляемыя 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 явственно кристаллическій.*

a) Въ сѣрнокисломъ растворѣ онъ дѣйствуетъ на іодо-іодистый калій, какъ алкалоидъ.

α) Сѣрная кислота даетъ безцвѣтный растворъ, а хлоръ+амміякъ не даютъ мурексидовой реакціи:
цинхонинъ (§ 185).

β) Сѣрная кислота даетъ безцвѣтный растворъ. Хлоръ+амміякъ даютъ, какъ и съ коффеиномъ, мурексидовую реакцію:
теобромининъ [1]) (§ 193).

γ) Сѣрная кислота на холоду не окрашиваетъ раствора, но при нагрѣваніи онъ становится синефіолетовымъ:
папаверинъ (§ 242).

δ) Сѣрная кислота даетъ уже на холоду синій растворъ:
неизвѣстныя примѣси нѣкоторыхъ продажныхъ сортовъ папаверина (§ 242).

ε) Сѣрная кислота даетъ сначала сѣровато-бурый растворъ, который по истеченіи около 24 часовъ становится кровяно-краснымъ. Іодная вода окрашиваетъ его въ синій цвѣтъ:
нарцеинъ (§ 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 крѣпкимъ натроннымъ щелокомъ, окрашивается въ кирпично-красный цвѣтъ:
пикротоксинъ (§ 303).

β) Сѣрная кислота даетъ красивый красный растворъ. Вещество дѣйствуетъ замедляющимъ образомъ на сердечную дѣятельность лягушки:
геллебореинъ (§§ 233, прим. и 298).

2) *аморфный.*

a) Въ уксуснокисломъ растворѣ онъ дѣйствуетъ замедляющимъ образомъ на дѣятельность лягушечьяго сердца или производитъ мѣстную анэстезію.

aa) Не производитъ мѣстной анэстезіи.

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 нагрѣваніи красный растворъ:
конвалямаринъ (§ 296).

bb) Производитъ мѣстную анэстезію.

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 предъидущемъ пунктѣ. Дѣйствуетъ слабѣе предъидущаго и оставляетъ послѣ выпариванія хлороформнаго раствора желтый остатокъ:
сенегинъ (§ 300).

γ) Сѣрная кислота даетъ бурый растворъ, переходящій съ небольшимъ количествомъ воды въ красный. Дѣйствуетъ очень слабо:
смиляцинъ (§ 301).

cc) Сѣрная кислота даетъ грязновато-красный растворъ. Соляная кислота даетъ на холоду буровато-красный растворъ, переходящій при кипяченіи въ бурый:
составныя части чемерицы, между ними главнымъ образомъ жервинъ (§ 219, вынос.).

b) Не оказываетъ никакого дѣйствія и окрашивается сѣрной кислотой въ синій цвѣтъ, реактивомъ Фрёде — въ темный вишнево-красный. Соляная кислота даетъ красный растворъ, который при кипяченіи становится безцвѣтнымъ:
сирингинъ (§ 222).

[1]) Но только тогда, когда въ бензинной вытяжкѣ не содержалось коффеина. Если же въ послѣдней находился коффеинъ, то можно воспользоваться трудной растворимостью теобромина въ водѣ для отличія его отъ коффеина.

VI. Еще разъ повторяютъ взбалтываніе водной жидкости съ петролевымъ эѳиромъ, чтобы удалить остатки хлороформа. Затѣмъ пересыщаютъ жидкость амміякомъ.

Хотя я и наблюдалъ, что водные растворы аконитина и эметина подвергаются отчасти разложенію подъ вліяніемъ свободнаго амміяка, но контрольные опыты доказываютъ, что даже съ весьма малыми количествами аконитина и эметина, получаемыми изъ амміячнаго раствора, могутъ быть произведены совершенно удовлетворительныя реакціи.

VII. Взбалтываютъ амміячную водную жидкость съ петролевымъ эѳиромъ.

Прежде я совѣтовалъ производить взбалтываніе съ петролевымъ эѳиромъ при температурѣ около 40° и затѣмъ, по возможности, скоро отдѣлять петролевый эѳиръ, пока онъ еще тепелъ. Это дѣлалось для того, чтобы перевести въ эту жидкость, между прочимъ, также стрихнинъ, бруцинъ, эметинъ, хининъ, вератринъ и т. д. Съ тѣхъ поръ я убѣдился, что совершеннаго извлеченія петролевымъ эѳиромъ 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 эѳира для летучихъ алкалоидовъ не можетъ быть

избѣгнуто, я 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 эѳиръ 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 амміячнаго раствора бываетъ:

1) *твердый и кристаллическій.*

a) Кристаллы трудно летучи.

aa) Сѣрная кислота даетъ безцвѣтный растворъ.

α) Хромовокислое кали временно окрашиваетъ этотъ растворъ въ синій цвѣтъ, затѣмъ въ красный:
стрихнинъ (§ 170).

β) Хромовокиское кали не окрашиваетъ его въ синій цвѣтъ. Съ хлорной водой и амміякомъ вещество это даетъ далеіохинъ:
хининъ [1]) (§ 182).

b) Сѣрная кислота даетъ желтый растворъ, постепенно принимающій красивое темно-красное окрашиваніе:
сабадиллинъ (§ 223).

c) Кристаллы легко летучи:
конидринъ (§ 257).

2) *твердый и аморфный.*

a) Самая чистая сѣрная кислота даетъ почти безцвѣтный растворъ; содержащая же примѣсь азотной даетъ растворъ красный, быстро переходящій въ оранжевый:
бруцинъ (§ 173).

β) Сѣрная кислота даетъ желтый растворъ, переходящій въ темно-красный:
вератринъ (§ 219).

γ) Сѣрная кислота даетъ буровато-зеленый растворъ. Реактивъ Фрёде красный, скоро переходящій въ зеленый:
эметинъ (§ 201).

3) *Жидкій и пахучій.*

a) Будучи смоченъ на часовомъ стеклышкѣ соляной кислотой, онъ оставляетъ кристаллы.

aa) Растворъ ихъ не осаждается хлористой платиной.

α) Кристаллы солянокислаго соединенія дѣйствуютъ на поляризованный свѣтъ и бо́льшею частью имѣютъ форму иглъ и призмъ:
конинъ и метконіинъ (§§ 257 и 258).

β) Кристаллы имѣютъ форму кубовъ или тетраэдровъ:
алкалоидъ стручковаго перца (§ 268).

bb) Растворъ солянокислаго алкалоида осаждается хлористой платиной:
саррацининъ (§ 266).

[1]) Кристаллизація не всегда явственно выражена.

3) *Жидкій и пахучій.*

b) Остатокъ солянокислаго алкалоида аморфенъ или только при дальнѣйшемъ разложеніи становится кристаллическимъ.

aa) Разведенный водный растворъ его осаждается хлористой платиной.

α) Соляно-кислая соль, по возможности, быстро обработанная реактивомъ Фрёде, даетъ минуты черезъ 2 темно-фіолетовый растворъ, постепенно блѣднѣющій:
лобеліинъ (§ 261).

β) Солянокислая соль пахнетъ никотиномъ и съ реактивомъ Фрёде 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:
спартеинъ (§ 262).

bb) Вещество не осаждается изъ разведеннаго раствора хлористой платиной.

α) Растворъ его въ петролевомъ эѳирѣ не даетъ съ растворомъ пикриновой кислоты въ томъ-же эѳирѣ никакой мути, но при выпариваніи оставляетъ кристаллы (бо́льшею частью трехстороннія пластинки):
триметиламинъ (§§ 29 и 263).

β) Растворъ его въ петролевомъ эѳирѣ, будучи обработанъ такимъ образомъ, только при выпариваніи даетъ кристаллизацію. Съ растворомъ хлорной извести вещество даетъ синюю жидкость; такую-же жидкость она даетъ съ разведенной сѣрной кислотой и двухромокислымъ кали:
анилинъ (§ 269).

γ) Алкалоидъ не имѣетъ запаха триметиламина и не окрашивается хлорной известью или сѣрной кислотой съ двухромокислымъ кали:
летучій алкалоидъ испанскаго перца (§ 268, выноск.).

VIII. Амміячный водный растворъ взбалтывается съ бензиномъ. Въ большинствѣ случаевъ петролевый эѳиръ, бензинъ и хлороформъ легче отдѣляются отъ кислой жидкости, чѣмъ отъ амміячной. 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 фильтру. 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'а, и совершенно прозрачный бензинъ профильтруется. Фильтратъ я собираю бо̀льшею частью въ бюретку, снабженную стекляннымъ 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 lycoctoni, аконеллинъ, напеллинъ, дельфининъ, вератринъ, сабатринъ, сабадиллинъ, кодеинъ, тебаинъ и наркотинъ.

Остатокъ отъ выпариванія бензинной вытяжки изъ амміячнаго раствора бываетъ:

1) *бо̀льшею частію кристалличенъ.*

a) Сѣрная кислота даетъ безцвѣтный растворъ, который не окрашивается ни при стояніи жидкости, ни отъ прибавленія азотной кислоты.

aa) Дѣйствуя на кошку, онъ вызываетъ расширеніе зрачковъ.

α) Хлористая платина не даетъ осадка въ водномъ растворѣ. Растворъ въ сѣрной кислотѣ издаетъ при нагрѣваніи своеобразный запахъ:
атропинъ (§ 207).

β) Хлористая платина, употребленная въ необходимомъ количествѣ, даетъ осадокъ:
гіосціаминъ (§ 209).

bb) не вызываетъ расширенія зрачковъ.

α) Растворъ въ сѣрной кислотѣ получаетъ съ двухромокислымъ кали синее окрашиваніе.

αα) Дѣйствуя на лягушку вызываетъ столбнякъ:
стрихнинъ (§ 170).

ββ) Дѣйствуя на лягушку, замедляетъ дыханіе:
этилъ и эметил-стрихнинъ (§ 170).

β) Сѣрная кислота и двухромокислое кали не окрашиваютъ его въ синій цвѣтъ.

2) *бо̀льшею частью аморфенъ.*

a) Самая чистая сѣрная кислота даетъ растворъ безцвѣтный или блѣдно-красноватый, или желтоватый.

α) Растворъ тотчасъ-же окрашивается азотной кислотой въ красный цвѣтъ, быстро переходящій затѣмъ въ оранжевый:
бруцинъ (§ 173).

β) Растворъ постепенно становится буровато-краснымъ. Съ растворомъ хлорной извести вещество получаетъ красный цвѣтъ. Дѣйствуетъ на зрачекъ съуживающимъ образомъ:
физостигминъ (§ 224).

b) Чистая сѣрная кислота даетъ желтый растворъ, получающій затѣмъ красивый красный цвѣтъ (при дельфининѣ окрашиваніе наступаетъ быстрѣе и при томъ въ болѣе вишнево-красный цвѣтъ).

α) Растворъ въ соляной кислотѣ становится при нагрѣваніи краснымъ.

αα) Дѣйствуя на лягушку, вызываетъ рвоту, въ большихъ дозахъ производитъ столбнякъ:
вератринъ (§ 219).

ββ) Почти не оказываетъ никакого дѣйствія на лягушку:
сабатринъ (§ 223).

αα) Сѣрнокислый водный растворъ флуоресцируетъ и даетъ реакцію даллеіохина:
хининъ и хинидинъ (§§ 182 и 184). (послѣдній еще труднѣе растворимъ въ петролевомъ эѳирѣ, чѣмъ хининъ),

ββ) Растворъ не флуоресцируетъ:
цинхонинъ (§ 185).

b) Сѣрная кислота даетъ растворъ въ началѣ безцвѣтный, затѣмъ при стояніи получающій розовый или фіолетово-синеватый цвѣтъ; прибавленіе азотной кислоты даетъ кровянокрасное или буроватое окрашиваніе.

α) Растворъ въ разведенной сѣрной кислотѣ при нагрѣваніи постепенно становится темнымъ кровянокраснымъ, а по охлажденіи даетъ съ азотной кислотой фіолетовое окрашиваніе. Въ водномъ сѣрнокисломъ растворѣ амміякъ производитъ осадокъ:
наркотинъ (§ 237).

β) Растворъ въ разведенной сѣрной кислотѣ при нагрѣваніи получаетъ бо̀льшею частію красивое синее окрашиваніе [2]). Избытокъ амміяка не даетъ осадка изъ разведеннаго водная раствора:
кодеинъ (§ 239).

c) Сѣрная кислота даетъ желтый растворъ.

α) При стояніи растворъ остается желтымъ.
акколиктинъ (§ 245).

β) Онъ получаетъ великолѣпный красный цвѣтъ:
сабадиллинъ (§ 223).

d) Сѣрная кислота сразу даетъ темный краснобурый растворъ:
тебаинъ (§ 243).

e) Сѣрная кислота даетъ сразу синій растворъ:
спутники папаверина (§ 242).

β) Растворъ въ соляной кислотѣ при нагрѣваніи не становится краснымъ:
дельфининъ [1]) (§ 250).

c) Чистая сѣрная кислота даетъ желтый растворъ, переходящій затѣмъ въ краснобурый и затѣмъ постепенно въ фіолетово-красный.

α) Вещество это дѣйствуетъ на лягушку даже и въ малыхъ дозахъ парализующимъ образомъ; иногда у кошекъ вызываетъ расширеніе зрачковъ; трудно растворимо въ эѳирѣ:
непалинъ (§ 245).

β) Дѣйствіе его гораздо слабѣе, бо̀льшею частью оно не расширяетъ зрачковъ и чрезвычайно легко растворимо въ эѳирѣ:
аконитинъ (§ 214).

γ) Дѣйствуетъ весьма слабо, не расширяетъ зрачковъ и трудно растворимо въ эѳирѣ:
напеллинъ (§ 215).

d) Сѣрная кислота даетъ растворъ, имѣющій окрашиваніе отъ темно-зеленаго до бураго и переходящее уже черезъ нѣсколько секундъ въ красивое кровяно-красное:
алкалоидное вещество aconiti lycoctoni (§ 215).

e) Сѣрная кислота даетъ буровеленый растворъ. Реактивъ Фрёде—красный, быстро переходящій въ зеленый:
эметинъ (§ 201).

IX. Взбалтываніемъ амміячнаго 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 сѣрной кислотѣ, и что красивое окрашиваніе обусловливается примѣсью стафизагрина. Послѣдній относительно способа дѣйствія представляетъ только количественныя отличія отъ дельфинина.

[2]) Иногда только зеленоватобурое окрашиваніе.

цеинъ и незначительныя количества морфина, а также алкалоидную составную часть чистотѣла [1]).

Остатокъ отъ выпариванія хлороформной вытяжки изъ амміячнаго раствора распознается слѣдующимъ образомъ:

a) Сѣрная кислота растворяетъ его на холоду въ безцвѣтную жидкость.
  aa) Растворъ мало окрашивается и при нагрѣваніи.
    α) Будучи снова охлажденъ, онъ окрашивается азотной кислотой въ сине-фіолетовый цвѣтъ. Полуторно-хлористое желѣзо окрашиваетъ вещество въ синій цвѣтъ; реактивъ Фрёде растворяетъ его сразу, окрашиваясь въ фіолетовый цвѣтъ:
      морфинъ (§ 232).
    β) Онъ не окрашивается и азотной кислотой; вещество индифферентно и относительно полуторно-хлористаго желѣза:
      цинхонинъ (§ 185).
  bb) Растворъ при нагрѣваніи становится сине-фіолетовымъ:
    папаверинъ (§ 242).

b) Сѣрная кислота даетъ сѣроватобурый растворъ, получающій при стояніи кровянокрасное окрашиваніе:
  нарцеинъ (§ 244).

c) Сѣрная кислота даетъ сине-фіолетовый растворъ:
  алкалоидная составная часть чистотѣла (§ 248, выноска).

X. Взбалтываніе амміячной водной жидкости съ амиловымъ спиртомъ. При этомъ, кромѣ морфина и солянина, а также и салицина, должно имѣть въ виду остатки конвалямарина, сапонина, сенегина и нарцеина.

Остатокъ отъ амильноалькогольной вытяжки, полученной изъ амміячнаго 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. Іодная вода окрашиваетъ его въ темно-бурый цвѣтъ. Спиртный растворъ является студенистымъ:
  солянинъ (§ 280).

c) Сѣрная кислота даетъ сѣровато-бурый растворъ, переходящій въ кровяно-красный:
  нарцеинъ (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 нагрѣваніи даетъ красный растворъ. Остановка сердца въ систолѣ:
  конвалламаринъ (§ 296, выноска):

β) Соляная кислота бо́льшею частью не окрашиваетъ:
  сапонинъ (ibid.).

γ) Тоже, что̀ и въ предъидущемъ случаѣ, только съ болѣе слабымъ дѣйствіемъ:
  сенегинъ (тоже см. выше).

e) Сѣрная кислота даетъ сразу чисто красный растворъ. При нагрѣваніи съ сѣрной кислотой и двухромокислымъ кали развивается запахъ салициловой кислоты:
  салицинъ (§ 194, выноска).

XI. Выпариваніе водной 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 двухромокислымъ кали въ синій цвѣтъ, переходящій затѣмъ въ постоянный красный. Другая часть этихъ остатковъ окрашивается при нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой въ красный цвѣтъ:
  кураринъ (§ 177).

Въ предъидущемъ я изложилъ общій ходъ работъ, котораго должно бы придерживаться при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ на относящіеся сюда яды. Всякій, понимающій дѣло, замѣтитъ, что я старался съ возможно меньшей тратой матеріяла 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 опредѣленіе* выдѣленнаго 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 объэкта избѣгли, по возможности, всѣхъ источниковъ ошибокъ, то, конечно, можемъ приблизительно опредѣлить количество выдѣленнаго алкалоида взвѣшиваніемъ и отмѣтить результатъ послѣдняго въ протоколѣ.

Характеристическія свойства важнѣйшихъ алкалоидныхъ веществъ.

Алкалоиды челибухи: стрихнинъ и бруцинъ.

§ 164. Алкалоиды эти составляютъ важнѣйшія дѣйствующія начала различныхъ лѣкарственныхъ веществъ изъ семейства strychneae 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, nuces 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. Игнатія* (Бергъ) (fabae St. Ignatii), въ которыхъ я нашелъ 1,39% алкалоида и при томъ бо́льшею частью стрихнина; дерево strychnos colubrina L. (lignum colubrinum); кора корня отъ *strychnos Tieuté* Лешено 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, № 30 и 31 (тамже находится описаніе отравленія этимъ стрѣльнымъ ядомъ).

стрѣльныхъ ядахъ [1]). Изъ фармацевтическихъ препаратовъ, дѣйствующихъ вслѣдствіе содержанія стрихнина или бруцина, должно главнымъ образомъ назвать приготовляемые изъ сѣмянъ челибухи: tinctura nucum vomicarum, 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 *сѣрнокислая 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 придания 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 употребляемъ съ цѣлію 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]) раздѣлилъ 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. Іоргенсенъ оспариваетъ 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. Ctrbl., т. 10, стр. 320. Одинъ изъ моихъ учениковъ О. Литъ нашелъ въ упомянутой здѣсь настойкѣ 0,122% стрихнина и 0,09% бруцина, а въ tinctura angusturae spuriae около 0,4% алкалоида (около 1/8 этого количества составляетъ стрихнинъ). Другой изъ моихъ учениковъ Э. Блосфельдъ нашелъ въ extractum nucum vomicarum 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 клѣтчатку, 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 мочею [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 мочею. 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 положительные, то отрицательные результаты, не находя никакого основанія для объясненія этихъ различій. При многодневномъ употребленіи возможно большихъ пріемовъ 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 опредѣленныя 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 *Клоэтты* (см. Virchow's Arch. f. path. Anat., т. 35, стр. 369). Клоэтта освобождалъ изслѣдованныя жидкости (кровь, мочу, водныя вытяжки тканей), если это было нужно, нагрѣваніемъ отъ бѣлковыхъ веществъ, осаждалъ свинцовымъ уксусомъ посторонніе вещества, освобождалъ фильтратъ сѣроводородомъ отъ свинца и затѣмъ выпаривалъ его. Остатокъ былъ растворяемъ, пересыщался амміякомъ, взбалтывался по прошествіи 24 часовъ съ двойнымъ объемомъ хлороформа, послѣ чего отдѣленный хлороформъ выпаривался. Этотъ второй остатокъ растворялся въ водѣ, подкисленной азотной кислотой; стрихнинъ осаждался двухромокислымъ кали и осадокъ по его кристаллической формѣ и по реакціи съ сѣрной кислотой былъ признаваемъ за стрихнинъ. Онъ могъ найти въ 650 куб. сант. мочи только $^1/_{20}$ и не болѣе $^1/_{40}$ грана стрихнина, что, очевидно, говоритъ за малую чувствительность его способа.

Гуземаномъ. 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 молокѣ 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 впослѣдствіи [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 оканчивавшемся смертію, мы иногда не могли найти яда ни въ печени, ни въ крови. Это заслуживаетъ тѣмъ бо́льшаго вниманія, что, какъ уже сказано выше, стрихнинъ можетъ быть считаемъ главной составной частью нѣкоторыхъ (азіятскихъ) стрѣльныхъ ядовъ.

Изъ припадковъ, наступающихъ вслѣдъ за употребленіемъ большихъ пріемовъ стрихнина, тетаническія судороги, распространяющіяся преимущественно на произвольныя мышцы, говорятъ за пораженіе нервной системы. Въ дѣйствительности замѣтныхъ измѣненій въ этихъ частяхъ послѣ смерти не было находимо; вообще, кромѣ переполненія кровью праваго сердца, большихъ сосудовъ, легкихъ, мозговыхъ оболочекъ и спиннаго мозга и кромѣ быстраго наступленія посмертнаго окоченѣнія (свойственнаго 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 Абэ

[1]) Med. Centralbl. f. 1866.

[2]) Beitr. z. gerichtl. Chem. См. также *Мазингъ*, Beitr. z. gerichtl. Chem., Nachweis des Strychnins und Veratrins. Диссерт., Дерптъ, 1868; далѣе *Пандеръ*, Beitr. z. gerichtl. Chem., Nachweis des Brucins 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 эѳирѣ, и что поэтому должны быть употреблены значительныя количества эѳира, если желаемъ быть увѣренными въ томъ, что получили весь стрихнинъ. Я въ особенности 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 эѳиръ мало растворяетъ, но онъ пригоденъ для того, чтобы выдѣлить извѣстное число другихъ алкалоидовъ, также растворимыхъ въ хлороформѣ, бензинѣ, амиловомъ алкоголѣ и эѳирѣ.

§ 167. Янсенъ [1]) предложилъ видоизмѣненіе способа Стаса, примѣненное для стрихнина. Оно состоитъ въ слѣдующемъ. Измельченный объэктъ обрабатывается двойнымъ объемомъ крѣпкаго алкоголя и двумя граммами виннокаменной кислоты (на какое количество объэкта?) 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. сантм. перегнанной воды, обрабатывается 2 граммами самаго мелкаго углекислаго натра, и если при этомъ произойдетъ выдѣленіе постороннихъ веществъ, то жидкость быстро профильтровывается. Стрихнинъ остается въ растворѣ въ присутствіи свободной углекислоты, но при нагрѣваніи фильтрата, по мѣрѣ того, какъ послѣдняя улетучивается, онъ выдѣляется изъ раствора. Тогда процѣживаютъ жидкость черезъ фильтру изъ шведской бумаги, растворяютъ остатокъ на фильтрѣ въ разведенной сѣрной кислотѣ (1 : 200), нѣйтрализуютъ процѣженную жидкость углекислымъ кали и взбалтываютъ съ 6-нымъ количествомъ эѳира. Съ остаткомъ отъ выпариванія эѳирной 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]).

[1]) Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 4, стр. 48.

§ 168. Изъ другихъ способовъ для отдѣленія стрихнина должно назвать также способъ Грэма и Гофмана [2]). Назначенный первоначально для отысканія стрихнина въ пивѣ, онъ былъ впослѣдствіи 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 получаса, при чемъ, вставивъ въ пробку,

[1]) См. объ этомъ Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 5, стр. 85.

[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 водой, потомъ умѣренно концентрированной горячей соляной кислотой и, наконецъ, снова водой, высушиваютъ и въ заключеніе нагрѣваютъ массу въ герметически закрытомъ тиглѣ до темно-красно-калильнаго жара. Порошокъ въ горячемъ видѣ долженъ быть помѣщенъ въ стклянку съ хорошею пробкою и долженъ быть сохраняемъ постоянно хорошо закупореннымъ.

[3]) Pharmaceutical Journ. and Trans., т. 16, стр. 120, 160.

закрывающую колбу, длинную стеклянную трубку, дають возможность испаряющемуся спирту снова сгущаться и стекать обратно. Затѣмъ жидкость фильтруютъ кипящею, отгоняютъ отъ фильтрата алкоголь, прибавляютъ къ водному остатку калійнаго щелока до щелочной реакціи и взбалтываютъ съ эѳиромъ. 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, обработываемая животнымъ углемъ, бо́льшее или меньшее количество постороннихъ веществъ (особенно свободныхъ кислотъ), а равно и по тому, полученъ ли уголь при высшей или при нисшей 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 уксуснокисло́й окиси свинца, сулемы и другихъ соединеній 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 дѣйствительно 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 эѳирныхъ растворовъ, а также изъ растворовъ въ амиловомъ алкоголѣ, хлороформѣ, петролевомъ эѳирѣ или бензинѣ, въ различныхъ формахъ ромбической системы, бо́льшею частью въ четырехсторонніхъ призмахъ съ разнообразными заостреніями. Онъ бѣлъ, на воздухѣ постояненъ. Вода растворяетъ его мало (по Пеллетье, данныя котораго приблизительно занимаютъ средину между числами другихъ

авторовъ, 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 небольшаго количества ѣдкаго кали. Въ абсолютномъ алкоголѣ Меркъ нашелъ стрихнинъ нерастворимымъ; спиртъ съ уд. вѣс. 0,936 растворяетъ, по Мерку, на холоду 0,415% стрихнина; спиртъ уд. в. 0,863, по Витштейну, 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 эѳиръ растворяетъ, по моимъ опытамъ, при обыкновенной температурѣ 0,08% стрихнина; въ абсолютномъ же эѳирѣ послѣдній нерастворимъ; амиловый алкоголь растворяетъ при обыкновенной температурѣ 0,55%; бензинъ—0,607% своего вѣса. Хлороформъ [2]) растворяетъ, по Шлимперту, 14,3%, а, по Петтенкоферу, 20%. Глицеринъ, по Каню и Гарроту, растворяетъ 0,33%. Спиртный растворъ чистаго стрихнина вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво (α) $r = 132{,}08°$ до $136{,}78°$. Кислые растворы отклоняютъ плоскость поляризаціи 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 синій цвѣтъ красный лакмусъ. О возгоняемости стрихнина было упомянуто уже ранѣе. Быстро нагрѣтый, онъ обугливается или сгораетъ, оставляя объемистый уголь.

Въ разведенныхъ кислотахъ, сѣрной, азотной и соляной, и въ водныхъ растворахъ кислотъ щавелевой, винокаменной и т. д. стрихнинъ легко растворяется, совершенно нейтрализуя кислоту. Изъ растворовъ своихъ онъ осаждается амміакомъ (чрезъ короткое время), ѣдкимъ кали, ѣдкимъ натромъ и т. д. и притомъ въ кристаллическомъ видѣ. Избытокъ амміака немного растворяетъ въ началѣ, но затѣмъ вскорѣ снова осаждаетъ 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 выдѣляется (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; *сѣрнокислая 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, эѳирныхъ 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 явственно замѣтный горькій вкусъ. По мнѣнію Гераната, достаточно уже и 0,066 грм. раствора крѣпостью 1:7000, чтобы возможно было химическое опредѣленіе стрихнина.

творахъ солей стрихнина (до 1 : 1000) *хлористой платиной*, желтоватобѣлъ, въ водѣ и эѳирѣ мало растворимъ, въ кипящемъ алкоголѣ трудно растворимъ. Изъ охлажденнаго спиртнаго раствора стрихнинъ выпадаетъ въ видѣ чешуекъ, видъ которыхъ напоминаетъ кристаллизованное двусѣрнистое олово, aurum musivum. Осадокъ отъ *хлористаго золота* также очень трудно растворимъ въ водѣ и эѳирѣ, но легко растворимъ въ алкоголѣ. Въ водныхъ растворахъ при разведеніи 1 : 10000 осадокъ этотъ еще образуется. Онъ кристаллизуется изъ алкогольнаго раствора въ желто-оранжевыхъ кристаллахъ. Зеленовато-желтый кристаллическій осадокъ, производимый *пикриновой* кислотой, наступаетъ еще при употребленіи раствора, содержащаго въ 1 каплѣ $^1/_{20000}$ грам. стрихнина. Осадокъ съ *дубильной кислотой* происходитъ, по Ври и Бургу, при $^1/_{25000}$ грм.

Іодъ и іодистый калій (а также и настойка іода), будучи прибавлены къ водному или алкогольному 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 двояко-преломляющими. Іодъ въ іодистомъ каліѣ обнаруживаетъ еще присутствіе 0,0000012 грам.

Растворъ стрихнина въ водѣ, содержащей сѣрную кислоту, окрашивается съ растворомъ *двухромокислаго 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 небольшаго количества стрихнина, полученнаго возгонкой или выпариваніемъ его раствора. Кислое хромокислое кали открываетъ присутствіе даже 0,00002 грам. Кристаллы растворяются въ концентрированной сѣрной кислотѣ съ синимъ окрашиваніемъ.

Это есть *важнѣйшая реакція* [1]), извѣстная 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 всѣ опыты, описанные послѣ этой важнѣйшей реакціи, что должно вполнѣ зависѣть отъ количества полученнаго алкалоида.

нина. Синее окрашиваніе наступаетъ и тогда, когда полученный на холоду растворъ въ возможно меньшемъ количествѣ концентрированной сѣрной кислоты смѣшивается съ хромокислымъ кали. Окрашиваніе 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 маленькій кусочекъ кристалла въ растворъ и время отъ времени двигать его, при чемъ въ жидкости появляются синія полоски. Вмѣсто 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 сѣрнокислую 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 калія. Особенно хорошо реакція эта наблюдается, когда алкалоидный остатокъ смачивается на часовомъ стеклышкѣ сильно разведеннымъ водянымъ растворомъ двухромокислаго 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 ($SO_4 H_2 \; 2H_2O$). 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 марганцовокаліевую соль болѣе чувствительнымъ реактивомъ, но, по моему мнѣнію, сообщенныя имъ числа взяты слишкомъ малыми.

ствуютъ реакціи. Реакцію съ сѣрной кислотой и двухромокислымъ кали можно получить также и съ молибденово-фосфорнокислымъ стрихниномъ. При употребленіи перекиси марганца замѣчаютъ постепенное появленіе темнаго луковичнокраснаго окрашиванія, которое сохраняется при медленномъ разведеніи 4—6 объемами перегнанной воды. Если жидкость почти нейтрализована амміякомъ, то появляется фіолетово-пурпуровое окрашиваніе, переходящее при совершенномъ насыщеніи въ желтое. Если опытъ производится съ іодноватой 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 баттареи, и затѣмъ платиновая проволока опускается въ кислоту, служащую отрицательнымъ полюсомъ той-же баттареи, то, по Летеби, происходитъ пурпурно-красное окрашиваніе. Однако, должно остерегаться употреблять слишкомъ сильную баттарею; одного элемента Бунзена достаточно для произведенія этого опыта. Впрочемъ, опытъ этотъ можетъ быть произведенъ ради полноты изслѣдованія только тамъ, гдѣ имѣется значительное количество матеріяла. Обыкновенно бываетъ достаточно опыта съ сѣрной кислотой и хромокислымъ кали. По мнѣнію же Ври и Бурга, 0,000001 грам. чистаго стрихнина достаточно для того, чтобы получить характеристическое окрашиваніе съ сѣрной кислотой и хромовокислымъ кали (по Іордану и Герапату, 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 церія. 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 дастъ 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 синее 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 вишнево-красное и въ заключеніе чистое вишнево-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 эметиномъ бурое; съ кольхициномъ—зеленое, затѣмъ зеленовато-бурое; съ анилиномъ синее 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). Конинъ получалъ свѣтло-желтое окрашиваніе; пиперинъ 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 курариѣ я замѣчалъ, что синее окрашиваніе съ концентрированной сѣрной кислотой и окисью церія наступаетъ только весьма медленно и перехода въ красный цвѣтъ не наблюдается. Курариѣ столь-же мало окрашивается тройнымъ гидратомъ сѣрной кислоты и двухромокислымъ кали.

Относительно возможности смѣшенія стрихнина съ анилиномъ см. § 272. Весьма неблагопріятно то условіе, что нѣкоторыя производныя стрихнина, какъ, напримѣръ, *метилстрих-*

[1]) Т. е., неизмѣненной, такъ какъ растворъ этихъ соединеній въ сѣрной кислотѣ имѣетъ буро-красный цвѣтъ.

нинъ и этилстрихнинъ, несходные по дѣйствію съ основнымъ веществомъ, раздѣляютъ эту главную реакцію (сѣрная кислота съ хромокислымъ кали). Для отличія необходимы физіологическіе 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 невѣрною. 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 трупѣ вмѣстѣ съ стрихниномъ, всегда будетъ отдѣленъ отъ него. Не говоря уже о томъ, что при извлеченіи объэкта кислой водой бо́льшая часть антонина остается нерастворенною, тамъ, гдѣ онъ находился бы взвѣшеннымъ въ кислой водной жидкости, онъ былъ бы удаленъ при обработкѣ эѳиромъ, 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 веществомъ, содержавшимъ оба алкалоида. Нельзя отрицать, что очень значительныя количества бруцина дѣлаютъ неявственными реакціи небольшихъ количествъ стрихнина. Но должно замѣтить, что смѣси алкалоидовъ, выдѣляемыя изъ сѣмянъ челибухи, бобовъ Св. Игнатія и фармацевтическихъ препаратовъ этихъ веществъ, не содержатъ такого количества бруцина, которое могло бы препятствовать названнымъ реакціямъ. Самое бо́льшее, что окрашиваніе съ сѣрной кислотой и двухромокислымъ кали сразу является болѣе красноватымъ. Мы уже видѣли, какъ нужно раздѣлять оба вещества, если бо́льшія 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 бо́льшихъ количествахъ [1]). При опытахъ, предпринятыхъ П. Мазингомъ по моему предложенію, явственно можно было открыть 0,000025 грам. сѣрнокислаго стрихнина въ 20 разъ бо́льшемъ количествѣ сѣрнокислаго хинина; въ смѣси съ 33 вѣсовыми частями коффеина, 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 $^1/_{50000}$ грам. стрихнина; при

[1]) Оба производныя переходятъ изъ амміачнаго раствора въ петролевый эѳиръ еще труднѣе, чѣмъ стрихнинъ. Въ отношеніи 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. 560; у *Горупъ-Безанеца* въ Handwörterbuch f. die Chem. (2), т. 1, стр. 468; и у *Гагена* въ Annal. f. Chem. u. Pharm., т. 103, стр. 159.

[1]) См. у *Фогеля* и у *Бригера* (l. c.). Послѣдній говоритъ о нарушеніяхъ реакціи, а первый полагаетъ устранить 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—$^1/_{30000}$ грам.; 1 : 3—$^1/_{15000}$ грам.; 1 : 4—$^1/_{10000}$ грам.; 1 : 5—$^1/_{8000}$ грам.; 1 : 10—$^1/_{1000}$ грам.; 1 : 20—$^1/_{500}$ грам. Эти числа показываютъ чувствительность реакціи еще слишкомъ малою; въ смѣси 1 : 10 сѣрнокислыхъ алкалоидовъ II. Мазингъ могъ получить реакцію на стрихнинъ даже при $^1/_{5000}$ (0,0002) грм. сѣрнокислаго стрихнина. И эти оба алкалоида, какъ я показалъ, могутъ быть легко отдѣлены другъ отъ друга (по 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 удается еще только съ однимъ изъ извѣстныхъ алкалоидныхъ веществъ, именно съ *курариномъ*[1]). Между тѣмъ уже a priori должно ожидать, что въ отношеніяхъ обоихъ веществъ существуютъ различія, которыя едва ли могутъ остаться незамѣченными. Прежде всего должно имѣть въ виду гораздо бо́льшее постоянство окрашиваній, свойственныхъ курарину. Переходъ синефіолетоваго окрашиванія въ красное въ растворѣ курарина, обработанномъ сѣрной 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, курининъ отъ одной сѣрной кислоты получаетъ красное окрашиваніе; наконецъ, ни при обработкѣ по способамъ Стаса и Эрдмана-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 искусстный экспертъ никогда не могъ бы впасть въ ошибку.

Съ растворомъ стрихнина въ возможно маломъ количествѣ воды, подкисленной сѣрной 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 четырехсторонніе призмы).

[1]) Обстоятельство, которое долгое время служило поводомъ считать эти 2 вещества тождественными.

2) Съ хлорнокислымъ 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 небольшой 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 двухромокислаго кали, то они получаютъ прекрасный ярко-желтый цвѣтъ. (Осадокъ морфина при подобныхъ условіяхъ остается бѣлымъ).

5) Роданистый калій 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 неполучаемый даже изъ растворовъ 1 : 100.

8) Двойная соль хлористаго калія и хлористаго иридія (свѣжеприготовленный растворъ) даетъ темно-бурый осадокъ, исчезающій при взбалтываніи, но выдѣляющійся черезъ нѣкоторое время въ красивой кристаллитической формѣ, однако, только при разведеніи, непревышающемъ 1 : 500.

9) Полуторнохлористый иридій съ хлористымъ аммоніемъ даютъ бѣлый осадокъ, растворимый при кипяченіи.

10) Полуторнохлористый родій съ хлористымъ каліемъ даютъ бѣлый осадокъ, растворимый при кипяченіи, но выдѣляющійся 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 *физіологическихъ опытовъ* надъ лягушкой. По Пикфорду, при надкожномъ

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 этилстрихниномъ [1]). При непосредственномъ дѣйствіи на зрачекъ животнаго высшей организаціи ни стрихнинъ, ни бруцинъ не производятъ расширенія его; напротивъ, при внутреннемъ употребленіи стрихнина замѣчаютъ расширеніе зрачка.

§ 171. Стрихнинъ есть *наиболѣе постоянный* алкалоидъ изъ всѣхъ намъ извѣстныхъ. При смѣшеніи съ растворомъ сахара, подвергнутымъ спиртовому броженію, онъ не разлагается. Макадамъ (l. c.) 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 объэкта 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, отъискиваемы по имѣющимся признакамъ для содержащихся въ нихъ кислотъ. Признаки эти обнаруживаются въ соляхъ стрихнина совершенно также, какъ и въ соляхъ обыкновенныхъ неорганическихъ основаній.

§ 173. Бруцинъ (канираминъ) можетъ быть отдѣляемъ также, какъ стрихнинъ, по способамъ Стаса, Эрдмана-Узляра, Гуземана и по моему способу (посредствомъ петролеваго [2]) эѳира и бензина). Онъ отличается отъ стрихнина слѣдующими особенностями.

---

[1]) О физіологическомъ 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. Тамже см. о метиловыхъ производныхъ бруцина, морфина, кодеина, никотина. Наконецъ, см. Comp. rend., 1868.

[2]) Петролевый эѳиръ трудно растворяетъ бруцинъ; иногда, если содержатся только слѣды яда, онъ даже совершенно непригоденъ. Поэтому должно предпочитать бензинъ.

Онъ кристаллизуется въ присутствіи воды въ косыхъ четырехгранныхъ призмахъ, прозрачныхъ, какъ вода, но вывѣтривающихся при сохраненіи въ сухомъ воздухѣ. Онѣ, какъ увѣряютъ, содержатъ 18,5% кристаллизаціонной воды. Изъ растворовъ въ спиртѣ онъ кристаллизуется съ 13,5% кристаллизаціонной воды. Въ безвоздушномъ пространствѣ надъ сѣрной кислотой, а также при нагрѣваніи до 130° Ц. онъ теряетъ всю кристаллизаціонную воду. Кристаллы, содержащіе воду, плавятся при температурѣ нѣсколько выше 100° въ безцвѣтную массу, которая при охлажденіи остается аморфной. Изъ раствора въ бензинѣ бруцинъ выдѣляется при выпариваніи въ видѣ аморфнаго остатка. Такой-же остатокъ получается изъ абсолютнаго и амиловаго алкоголя. Если имѣемъ стрихнинъ вмѣстѣ съ бруцином, то при выпариваніи бензиннаго раствора послѣдній образуетъ наружный 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 нагрѣваніи онъ возгоняется (см. § 159); при быстромъ нагрѣваніи онъ относится также, какъ стрихнинъ. Обыкновенный бруцинъ (вывѣтрившійся) растворимъ въ 850 частяхъ холодной воды и въ 500 частяхъ кипящей (Пеллетье и Кавенту-Абль нашли, что онъ растворимъ въ 768 чч. воды, имѣющей температуру 18,75°). Прозрачный кристаллическій алкалоидъ растворимъ легче (по Дюфло, 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]); эѳиръ (абсолютный), по Мерку, не растворяетъ бруцина; бензинъ, по моимъ изслѣдованіямъ, растворяетъ 1,66% [2]); хлороформъ, по Петтенкоферу, 56% (по Шлимперту—14,44%); амиловый алкоголь также легко растворяетъ [3]) бруцинъ, петролевый эѳиръ—труднѣе.

Алкогольный растворъ бруцина вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво, $(\alpha)r = 61{,}27°$ (прозрачные кристаллы); кислые растворы имѣютъ меньшую отклоняющую способность. Разведенная сѣрная кислота, соляная кислота, щавелевая и виннокаменныя кислоты и т. д. растворяютъ бруцинъ, при чемъ происходятъ хорошо развитыя, бо́льшею частью кристаллическія (безцвѣтныя) соли. Изъ этихъ растворовъ гидраты кали и натра, углекислыя соли кали и натра, магнезія, амміякъ, а также морфинъ и стрихнинъ снова выдѣляютъ бруцинъ. Изъ концентрированнаго раствора въ началѣ онъ бо́льшею частью выдѣляется аморфнымъ, затѣмъ вскорѣ кристаллическимъ. Амміякъ даетъ при этомъ тѣ особенныя явленія, которыя дали поводъ къ противорѣчивымъ мнѣніямъ относительно растворимости бруцина въ амміякѣ. Если къ концентрированному раствору какой-либо соли бруцина прибавить именно столько амміяка, сколько нужно для насыщенія имъ кислоты, то бруцинъ выдѣляется нерастворенным. Если же прибавить къ холодному раствору бруцина избытокъ амміяка, то осадка не образуется, такъ какъ бруцинъ при подобномъ условіи растворяется въ амміякѣ. Если такой растворъ нѣкоторое время на-

---

[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 масляпистыхъ капель, вскорѣ 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 нагрѣваніи 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 удается лучше всего, если бруцинъ растворить въ тройномъ гидратѣ сѣрной кислоты и затѣмъ прибавить немного азотной кислоты. При растворепіи 0,00001 грам. бруцина въ 0,25—0,5 куб. сант. сѣрной кислоты окрашиваніе замѣтно еще весьма хорошо. Присутствіе коффеина не мѣшаетъ. Смѣсь изъ 0,01 миллиграм. бруцина съ 0,1 миллиграм. коффеина даетъ вполнѣ удовлетворительное окрашиваніе, свойственное бруцину; напротивъ, опредѣленіе коффеина хлорной водой и амміякомъ въ смѣси изъ 0,1 миллиграм. коффеина съ такимъ-же количествомъ бруцина затрудняется. Вмѣсто 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 пожелтьвшей жидкости великольпный краснофіолетовый цвѣтъ.* Если взять весьма мало кислоты, то реакцію можно получить даже при 0,1 миллиграмма бруцина. Хотя Станиславъ Коттонъ и говоритъ въ 1869 г. о новой реакціи на бруцинъ, при которой онъ употреблялъ вмѣсто сѣрнистаго аммонія сульфо-гидратъ патрія, послѣ предварительнаго нагрѣванія 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 сульфо-гидрата патрія. 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 миллиграм., такъ какъ выдѣляющаяся при этомъ сѣра скрываетъ появленіе слабаго окрашиванія. На этомъ основаніи должно также стараться употреблять возможно меньшія количества азотной кислоты. Пожелтѣвшій растворъ бруцина въ Эрдмановскомъ реактивѣ на алкалоиды становится отъ прибавленія кусочка перекиси марганца сначала снова краснымъ, затѣмъ квитово-желтымъ; перекись свинца не измѣняетъ этого раствора; хромокислое кали окрашиваетъ его въ темнозеленый цвѣтъ; амміякъ, послѣ разведенія раствора 4-мя объемами воды и прибавленный до нѣйтральной реакціи, окрашиваетъ его въ золотисто-желтый цвѣтъ.

Реакція съ сѣрной и азотной кислотами можетъ быть получена и въ водномъ растворѣ бруцина. Его обработываютъ 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 поясъ, который вскорѣ переходитъ въ оранжевый и желтый, но можетъ быть снова вызванъ, если осторожнымъ движеніемъ сосуда произвести новую поверхность соприкосновенія. При употребленіи $^1/_{50}$ 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 цѣлію обливаютъ послѣдній смѣсью изъ тройнаго гидрата сѣрной кислоты и азотной кислоты. Замѣтивъ наступленіе краснаго окрашиванія и переходъ его въ желтое, прибавляютъ двухромокислаго кали или окиси церія, при чемъ совершенно явственно можетъ быть замѣчено синее, фіолетовое

и красное окрашиваніе, свойственное стрихнину. Въ смѣсяхъ 0,02 — 0,01 миллиграм. бруцина съ 0,1 миллиграм. стрихнина окрашиваніе, свойственное бруцину, замѣчалось еще весьма удовлетворительно, равно какъ и въ смѣсяхъ 0,1 миллиграм. бруцина съ 0,02 — 0,01 миллиграм. стрихнина замѣчалось окрашиваніе, свойственное послѣднему. Если обработать, по Гагеру, растворъ бруцина, разведенной сѣрной кислотой и порошкомъ перекиси марганца, то появляется послѣ нѣсколькихъ часовъ стоянія желтое, доходящее до кровянокраснаго окрашиваніе. Въ профильтрованномъ растворѣ пикриновая кислота (но не двухромокислое кали) производитъ аморфный осадокъ. Послѣ кипяченія послѣдняго съ концентрированной азотной кислотой и прибавленія къ охлажденной жидкости полухлористаго олова наблюдаютъ фіолетовое окрашиваніе.

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 *фосфорносюрьмяной 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 кровяно-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. Амміякъ превращаетъ это окрашиваніе въ желтое.

Гельвигъ придаетъ большое значеніе реакціи на бруцинъ *хромовой кислоты* (кислаго хромокислаго кали). Помѣщая порцію аморфнаго (или полученнаго возгонкой) бруцина, выдѣленнаго выпариваніемъ раствора его въ алкоголѣ, бензинѣ или амиловомъ алкоголѣ, 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, выдѣляющихся при подобныхъ-же условіяхъ изъ растворовъ стрихнина. Кристаллы представляютъ великолѣпный видъ въ поляризованномъ свѣтѣ.

Изъ *остальныхъ реакцій* должно назвать еще слѣдующія:

1) Красная кровяная соль выдѣляетъ изъ растворовъ солей бруцина желтые кристаллы, замѣчаемые подъ микроскопомъ въ видѣ маленькихъ четырехсторонніхъ призмъ.

2) Роданистый калій выдѣляетъ, смотря по концентраціи раствора, бѣлый творожистый, зернистый или кристаллическій осадокъ, растворяющійся при нагрѣваніи.

3) Двойная соль хлористаго калія и хлористаго иридія относится къ бруцину также, какъ и къ стрихнину. Кристаллическій осадокъ представляетъ форму трехсторонніхъ, 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 Иланты, 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 нагрѣваніи, *но при охлажденіи снова выдѣляется 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 калія и іодистой ртути даетъ еще осадокъ при разведеніи 1:25000; при 1:50000 получается слабая реакція. Послѣднее наблюденіе согласуется съ данными Мейера.

Двойная соль іодистаго калія и іодистаго висмута даетъ еще осадокъ при разведеніи 1 : 5000.

Двойная соль іодистаго калія и іодистаго кадмія даетъ осадокъ при разведеніи 1 : 2000.

Іодистый калій 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 бруцином̀ъ или тѣми растительными частями, въ которыхъ они содержатся, то весьма важно точно рѣшить въ данномъ случаѣ, *находится ли только одинъ изъ алкалоидовъ, или оба вмѣстѣ.* Въ послѣднемъ случаѣ бо̀льшею частью должно предполагать, что отравленіе произошло посредствомъ одного изъ лѣкарственныхъ 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 употребляется въ медицинѣ.

Если бы для отравленія послужили самыя сѣмена челибухи, то въ объэктѣ 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 своеобразные желѣзистые волоски, которые покрываютъ всю поверхность сѣмени. Они состоятъ изъ одной клѣтки, цилиндричны, удлинены, при основаніи раздуты и снабжены сѣтеобразными наслоеніями, прорѣзанными винтообразно-восходящими щелями. Слои эти быстро утончаются кверху 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 (бо̀льшею частію 10). Щели эти идутъ параллельно одна другой, прямолинейно или винтообразно закручиваясь. Въ поперечномъ разрѣзѣ щели

представляются многогранными, съ тупыми углами, и покрытыми тонкой первичной оболочкой.

Плоды и кора отъ strychnos Tieuté содержатъ, по Бернело Мёрсу 1,429% стрихнина и гораздо меньше бруцина, чѣмъ сѣмена челибухи. Въ стрѣльномъ ядѣ упасъ, по Гуземану, совсѣмъ не содержится бруцина.

§ 175. Если желаютъ *отдѣлить бруцинъ отъ стрихнина*, то можно воспользоваться различнымъ отношеніемъ обоихъ алкалоидовъ къ избытку амміяка. Стрихнинъ вскорѣ выдѣляется изъ довольно концентрированнаго холоднаго раствора своей соли (напримѣръ, сѣрнокислой) отъ избытка амміяка 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 алкоголѣ, бензинѣ и т. д.; этимъ можно воспользоваться для того, чтобы отдѣлить по крайней мѣрѣ бо̀льшую часть бруцина отъ стрихнина. Наконецъ, должно имѣть въ виду, что если обработать спиртный растворъ стрихнина и бруцина кислымъ щавелевокислымъ кали, затѣмъ выпарить до̀-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 объэктѣ* въ большинствѣ случаевъ, какъ это было сказано вообще объ алкалоидахъ, невозможно по недостатку матеріяла. Если же кто-либо пожелалъ 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]) *Витштейнъ*, Darstellung u. Prüf. chem. Präparate; смотри также Wittstein's Vierteljahrsch., 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. Тамже 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 отдѣльныхъ 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 paullinіae cururu L. Первое изъ названныхъ растеній, по всей вѣроятности, служитъ 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 интересуетъ 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, употребляемыхъ 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 эѳиръ, ни въ петролевый эѳиръ, ни въ бензолъ (въ хлороформъ и амиловый алкоголь переходятъ только слѣды).

2) Если растворъ дѣлается щелочнымъ посредствомъ магнезіи или амміяка, 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 физіологическимъ 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 объэкта, 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]) Ibid., Jahrg. 2, стр. 502.

[1]) Подробности см. въ Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 5, стр. 153. Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 170 и *Fox'a*: Versuche über die chem. Nachweisbarkeit des Curarins. Диссерт., Дерптъ, 1870. Въ органахъ животнаго, отравленнаго стрихниномъ и лѣченнаго затѣмъ кураре, удалось открыть и раздѣлить оба алкалоида.

ровъ смолъ 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 полученія курарина, предложенный Буссенго-Рулленомъ [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 магнезіи 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 курининъ.

Точно также и другой способъ Прейера (ib.), основанный на осаждаемости курарина сулемой, 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 амміякъ, 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 многократному извлеченію хлороформомъ. Первая хлороформная вытяжка обыкновенно еще содержитъ довольно много посторонихъ веществъ. Остатокъ отъ выпариванія ея съ успѣхомъ можетъ быть употребляемъ для физіологическихъ 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 курининъ изъ содержимаго желудка и кишекъ, изъ каловыхъ массъ, изъ крови, печени, изъ органовъ, богатыхъ кровью, и изъ мочи.

[1]) Anal. d'hyg. publ. et de méd. lég., 1866, т. 26, стр. 165.

[2]) См. у *Клода Бернара*, Leçons des substances toxiques, Paris, 1857.

[3]) См. Apotheker, Jahrg. 5, стр. 225.

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 объэкта 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 заставляетъ меня, насколько возможно, избѣгать его употребленія въ качествѣ растворяющаго средства.

Употребляя нашъ способъ, Кохъ и я выдѣляли курининъ изъ смѣсей 100 куб. сант. крови или мочи съ 0,005 грам. кураре.

§ 179. Относительно важнѣйшихъ *свойствъ* курарина Прейеръ (l. c.), впервые получившій его въ кристаллическомъ видѣ, сообщаетъ слѣдующее:

Онъ кристаллизуется въ безцвѣтныхъ четырехсторонихъ призмахъ, чрезвычайно горекъ, гигроскопиченъ и растворяется въ водѣ и алкоголѣ во всѣхъ пропорціяхъ. Растворъ слегка окрашиваетъ красную лакмусовую бумажку въ синій цвѣтъ. Абсолютный эѳиръ, бензинъ, терпентинное масло и сѣрни-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem., т. 10, стр. 454.

стый углеродъ не растворяютъ его; амиловый 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, нагрѣваютъ 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, позднѣе 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 калія 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. Двухромокислое кали (но не нейтральная соль) даетъ *аморфный* осадокъ, который, будучи обработанъ вскорѣ послѣ осажденія сѣрной кислотой, становится синимъ, а при сохраненіи вскорѣ разлагается (Флюкигеръ).

Хлорная вода не измѣняетъ курарина замѣтнымъ образомъ, такъ что, послѣ предварительной обработки ею, амміякъ одинъ или съ желѣзистоціанистымъ каліемъ, не даетъ никакихъ цвѣтныхъ измѣненій.

Особенно характеристично для курарина его *физіологическое дѣйствіе* на лягушекъ и другихъ животныхъ, какъ это описано Клодомъ Бернаромъ [1]), Пеликаномъ [2]), Кёлликеромъ [3]), Бидеромъ, Бёллендорфомъ [4]) и другими. Уже весьма малыя количества раствора его, будучи введены подъ кожу, совершенно прекращаютъ дыхательную дѣятельность, тогда какъ сокращенія сердца продолжаются, равно какъ и перисталтическія движенія кишекъ, и мышцы сохраняютъ свою чувствительность къ электрическимъ раздраженіямъ. Зрачки у животныхъ, которымъ введенъ курининъ подъ кожу или черезъ ротъ, обыкновенно являются расширенными [5]).

Изъ опытовъ, которые я производилъ вмѣстѣ съ Кохомъ надъ животными, слѣдуетъ, что курининъ, употребленный или черезъ ротъ, или въ видѣ подкожнаго впрыскиванія, попадаетъ въ кровь, по крайней мѣрѣ, отчасти не разлагаясь, и затѣмъ 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 Wirksamk. des amerik. Pfeilgiftes. Inaug.-Diss., Дерптъ, 1865.

[5]) **Примѣчаніе 1.** Для меня было весьма важно убѣдиться, можно ли изъ гніющихъ животныхъ смѣсей, въ которыхъ можетъ быть открыто присутствіе гнилостнаго яда, извлечь этотъ ядъ по отдѣлительнымъ способамъ, прилагаемымъ къ большинству алкалоидныхъ ядовъ; это было необходимо для устраненія всякихъ сомнѣній при употребленіи алкалоида, изолированнаго посредствомъ этихъ способовъ изъ частей тѣла для физіологическихъ опытовъ. Для разрѣшенія этого вопроса я употреблялъ жидкость, полученную изъ крови такимъ-же образомъ, какъ ее получалъ п-ръ Бергманъ и нѣкоторые изъ его учениковъ при своихъ изслѣдованіяхъ о гнилостномъ ядѣ, и убѣждался въ присутствіи названнаго яда особенными физіологическими опытами. Ни изъ кислой, ни изъ щелочной водной жидкости при взбалтываніи ея съ петролевымъ эѳиромъ, бензиномъ, амиловымъ 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 (бо́льшею частью летучія жирныя кислоты) не давали никакихъ химическихъ реакцій съ важнѣйшими реактивами на алкалоиды. Обработанная названными реактивами водная жидкость содержала еще, какъ показалъ Бергманнъ, гнилостный ядъ. Если я обработывалъ такимъ-же образомъ полученный остатокъ алкоголемъ и т. д., какъ это нужно для очищенія курарина, то также не получалъ никакого вещества, которое оказывало бы на лягушку физіологическое дѣйствіе. Конечно, изъ гніющихъ дрожжей можно было бы получить такимъ образомъ гнилостный ядъ. См. у *Берманна*: Zur Kenntniss d. putriden Infection, Дерптъ, 1868 и Med. Centrbl., 1868, n° 32.

отчасти съ мочею, отчасти съ кишечными испражненіями. 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 курализованныхъ животныхъ оказываетъ дѣйствіе курарина, было замѣчено уже Тардьё и Биддеромъ, а то, что она бо́льшею частію даетъ реакціи на сахаръ, наблюдали Тардьё и Руссенъ. Хотя пытались отрицать содержаніе сахара и объясняли дѣйствіе на щелочной растворъ мѣди присутствіемъ алкалоида, но я долженъ стать на сторону Тардьё и Руссена, такъ какъ я убѣдился, что курариновъ не дѣйствуетъ возстановляющимъ образомъ на щелочной растворъ мѣди.

Примѣчаніе 2. Нѣкоторые азіятскіе стрѣльные яды, напримѣръ, антіаръ (молочный сокъ отъ antiaris toxicaria Лешено) содержатъ принадлежащее къ сердечнымъ ядамъ неалкалоидное вещество—антіаринъ, иногда одинъ, иногда вмѣстѣ съ стрихниномъ.

Антіаринъ, безазотистый глюкозидъ, кристаллизуется въ чешуйкахъ, не имѣетъ запаха, имѣетъ нейтральную реакцію. При 225° 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. эѳира. Разведенныя кислоты и щелочи растворяютъ его; въ концентрированной сѣрной кислотѣ, а также въ азотной онъ растворяется безъ всякаго окрашиванія. Специфическія химическія реакціи его неизвѣстны. Антіаринъ угнетаетъ не только дыханіе, но также и сердечную дѣятельность. См. Zeitschr. d. allgem. oesterreich. Apothekervereins, 1869, стр. 92.

Примѣчаніе 3. *Циноглоссинъ*, присутствіе котораго замѣтилъ Дедюлинъ въ cynoglossum officinale L., и который, по Бухгейму и Лоозу, встрѣчается, по видимому, также въ echium vulgare L. и въ anchusa officinalis L., не можетъ быть изолируемъ также, какъ курариновъ. Слѣдуя способу, употребляемому для открытія курарина, мы не получили изъ корня cynoglossi 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 эѳиромъ изъ спиртнаго раствора, что изъ эѳира онъ снова переходитъ въ разведенную фосфорную кислоту и что онъ дѣйствуетъ менѣе энергично, чѣмъ курариновъ. (См. *Дедюлинъ*, Med. Centralb. 1868, стр. 211, и *Бухгеймъ*, «Die pharmacolog. Gruppe des Curarins, стр. 14.»

Примѣчаніе 4. *Саламандринъ*, алкалоидная составная часть яда саламандръ и жабъ, былъ изслѣдованъ Залѣсскимъ. Онъ легко растворимъ въ водѣ, имѣетъ щелочную реакцію, осаждается молибденофосфорной кислотой и хлористой платиной. Абсолютный алкоголь и эѳиръ, 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, метильстрихниномъ и этильстрихниномъ видны уже изъ сказаннаго въ § 170. (см. также примѣчаніе). Я прибавлю еще къ этому, что названныя алкалоидныя производныя не даютъ краснаго окрашиванія съ одной сѣрной кислотой.

Алкалоиды хинной корки: хининъ, хинидинъ и цинхонинъ.

§ 180. Вслѣдъ за алкалоидами челибухи мы помѣщаемъ нѣсколько алкалоидныхъ веществъ, которыя по своему дѣйствію 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. Названные алкалоиды представляютъ, какъ извѣстно, существенныя составныя части *хинныхъ корокъ*, сбираемыхъ отъ различныхъ видовъ рода цинхона (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 мочекислой) 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 судебнаго химика. Въ такомъ случаѣ ему могъ бы быть предложенъ вопросъ, содержало ли лѣкарство, остатки котораго сохранились, предписанное врачемъ количество хинина, или нѣтъ.

Относительно *дѣйствія* хинныхъ алкалоидовъ, особенно когда они даются въ большихъ пріемахъ, ссылаемся на руководства фармакологіи. См. Arch. f. Phys., г. 2, стр. 295, ib., стр. 200 и г. 3, стр. 93. Послѣднія двѣ работы принадлежатъ Кернеру и имѣютъ цѣлію изучить способы нахожденія хинина, пути его

всасыванія и выдѣленія, а также способы количественнаго опредѣленія. Изъ этихъ работъ видно, что хининъ бо́льшею частію быстро переходитъ изъ желудка въ кровь, что въ крови онъ бо́льшею частію испытываетъ химическое превращеніе, вслѣдствіе котораго происходитъ новое тѣло, вѣроятно, гидроксильхининъ. Послѣдній раздѣляетъ реакціи хинина съ хлорной водой и амміякомъ 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 бо́льшею частію (до 90%) съ мочею. 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 физіологическимъ 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 мочею 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 эѳиръ пригоденъ только для отъискиванія хинина, и растворъ послѣдняго вскорѣ выдѣляетъ часть алкалоида въ кристаллическомъ видѣ; поэтому петролевый эѳиръ можетъ быть употребляемъ съ необходимыми предосторожностями только тамъ, гдѣ уже a 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 алкоголѣ, эѳирѣ, амиловомъ алкоголѣ, хлороформѣ или бензинѣ [1]) въ видѣ аморфной, безцвѣтной массы, которая при осторожномъ нагрѣваніи плавится въ безцвѣтную жидкость, на воздухѣ постоянна, не имѣетъ запаха, очень горька на вкусъ и окрашиваетъ красный лакмусъ въ синій цвѣтъ. Изъ теплаго петролеваго эѳира онъ выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ. Онъ растворяется въ 1667 чч. холодной воды и въ 902,5 чч. кипящей воды. Абсолютный алкоголь и спиртъ, имѣющій крѣпость, 90° по Тр., растворяетъ его весьма легко; разведенный спиртъ растворяетъ менѣе; спиртъ уд. в. 0,936 растворяетъ при обыкновенной температурѣ 3,3%, при температурѣ кипѣнія около 50%. Эѳиръ растворяетъ 1,66%. Хлороформъ растворяетъ, по Петтенкоферу, 55% (по Шлимперту 15,2%); бензолъ также растворяетъ значительное количество. Растворы хинина вращаютъ плоскость поляризаціи влѣво при $+15°(\alpha)j=165{,}79$. Растворы солей обладаютъ бо́льшею вращающею способностью (обратно солямъ стрихнина и бруцина). Водные растворы представляютъ извѣстную флуоресценцію съ синимъ оттѣнкомъ [2]). При нагрѣваніи хининъ не возгоняется; онъ плавится, затѣмъ бурѣетъ и сгораетъ, оставляя объемистый уголь.

[1]) Свойство это принадлежитъ бензинному раствору, выпариваемому въ теплѣ. Выпариваемый при обыкновенной температурѣ онъ оставляетъ кристаллы хинина.

[2]) Флюкигеръ говоритъ, что по этому явленію можно открыть присутствіе хинина въ растворахъ даже при $^1/_{100000}$% Въ присутствіи свободной кислоты, если подвергать растворъ непосредственному дѣйствію солнечныхъ лучей на подкладкѣ изъ черной бумаги, можно открыть даже $^1/_{400000}$%; заставляя свѣтъ падать съ боку чрезъ двояко-выпуклую чечевицу, даже $^1/_{200000}$%. Малѣйшія количества можно открыть въ сѣрнокисломъ растворѣ, пропуская посредствомъ чечевицы свѣтъ магнія. Въ недавнее время Бенсъ Джонсъ изолировалъ, какъ онъ утверждаетъ, изъ почекъ высшихъ 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 натровымъ гидратомъ и взбалтываніемъ съ эѳи-

Разведенныя кислоты, сѣрная, азотная, соляная и т. д. легко растворяютъ хининъ; изъ песлинкомъ разведенныхъ растворовъ онъ можетъ быть отчасти осаждаемъ при нейтрализаціи амміякомъ или ѣдкимъ кали, углекислыми щелочами, а также известью, магнезіей и т. д., при чемъ онъ выдѣляется кристаллическимъ, съ бо́льшимъ или меньшимъ содержаніемъ кристаллизаціонной воды. Избытокъ осаждающаго средства снова растворяетъ часть или весь хининъ. Даже растворъ нашатыря и известковая вода болѣе растворяютъ хинина, чѣмъ чистая вода [1]). Двууглекислыя 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 Флюкигеру, 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 амміяка, то онъ выдѣляетъ зеленые хлопья, которые растворяются въ избыткѣ амміяка въ красивую смарагдово-зеленую жидкость. Растворъ этотъ при точной нейтрализаціи кислотой получаетъ небесноголубой цвѣтъ, переходящій при пересыщеніи въ фіолетовый до огненнокраснаго. Амміякъ 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 сѣрной 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 опасаюсь пока, чтобы при открытіи хинина оно могло дать поводъ къ ошибкамъ, особенно потому, что въ рѣдкихъ только случаяхъ при изслѣдованіи на алкалоиды приходится употреблять и почки.

[1]) О различныхъ отношеніяхъ сѣрнокислыхъ солей хинина, хинидина и цинхонина къ амміяку и объ основанномъ на этомъ способѣ различеніи 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 Флюкигеру, замѣнять хлорную воду.

небольшое количество красной кровяной соли и затѣмъ немного амміяка, то появляется темнокрасное окрашиваніе.

3) Іодная кислота разлагается хининомъ съ выдѣленіемъ іода; выдѣленный іодъ можетъ быть узнанъ по синему окрашиванію крахмальнаго клейстера или по фіолетовому окрашиванію, которое онъ сообщаетъ сѣрнистому углероду или хлороформу при взбалтываніи съ послѣдними.

4) Изъ растворовъ хинина пяти-сѣрнистый калій выдѣляетъ красный осадокъ, подобный терпентину.

5) Ціанистый калій окрашиваетъ растворы хинина въ красный цвѣтъ.

§ 183. Изъ солей хинина особеннаго вниманія заслуживаетъ *основная сѣрнокислая соль*, какъ наиболѣе 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 амміякомъ (послѣдняя реакція обнаруживается сильнѣе, чѣмъ при хининѣ, при чемъ происходитъ выдѣленіе бурыхъ хлопьевъ). Хинидинъ точно также обладаетъ щелочной реакціей, въ водныхъ растворахъ флуоресценціей, горькимъ вкусомъ и т. д.

Главное различіе между хининомъ и хинидиномъ заключается въ бо́льшей наклонности послѣдняго выпадать *въ кристаллическомъ видѣ* изъ алкогольныхъ и эѳирныхъ растворовъ при ихъ выпариваніи, въ отношеніи къ свѣту (хинидинъ въ спиртномъ растворѣ вращаетъ плоскость поляризаціи *вправо* $(\alpha)j=260{,}65$), въ меньшей растворимости хинидина въ водѣ (для чего потребно 1680 чч. холодной воды) и въ водномъ амміякѣ [2]). Кислый углекислый натръ не выдѣляетъ его изъ растворовъ на холоду, но выдѣляетъ при нагрѣваніи. Аморфный въ началѣ осадокъ становится затѣмъ кристаллическимъ.

Хинидинъ растворяется при 10° Ц. въ 76,4 чч. эѳира и въ 19,7 чч. алкоголя, крѣпостью въ 80%. Солянокислое соединеніе его растворимо при 10° въ 325 чч. эѳира (такое-же соединеніе цинхонидина гораздо растворимѣе). Нейтральная винокаменнокислая 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. Послѣднее 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*, l. c.

ственная соль цинхонина требуетъ при 16° 35,6 чч.). Петролевый эѳиръ растворяетъ только аморфный хинидинъ и то лишь въ весьма небольшомъ количествѣ.

Наконецъ, хинидинъ отличается отъ всѣхъ другихъ хинныхъ алкалоидовъ тѣмъ, что въ нейтральныхъ его растворахъ точно нейтрализованный растворъ іодистаго калія производитъ бѣлый порошкообразный осадокъ.

§ 185. Цинхонинъ отличается отъ хинина (и хинидина) слѣдующими особенностями:

Онъ легко кристаллизуется (изъ спиртнаго раствора) въ бѣлыхъ постоянныхъ на воздухѣ иглахъ дву-или одночленной системы, несодержащихъ воды. Изъ водныхъ растворовъ его солей онъ также осаждается основаніями въ видѣ безводныхъ кристалловъ. Онъ возгоняется при 220°, плавится при 150°, при охлажденіи снова затвердѣваетъ въ кристаллическую массу; вращаетъ плоскость поляризаціи *вправо* (α) j= 226,48 (въ спиртномъ растворѣ). Въ водѣ онъ растворяется трудно [1]) (при +10° въ 3810 чч. и въ 2500 кипящей воды). Спиртъ (уд. вѣсъ 0,852) растворяетъ при +20° Ц. 0,79%, при температурѣ кипѣнія значительно болѣе, такъ что насыщенный при кипѣніи растворъ по охлажденіи выдѣляетъ часть алкалоида (въ кристаллическомъ видѣ). Абсолютный алкоголь растворяетъ при 17° Ц. 0,8%. Эѳиръ уд. в. 0,7305 растворяетъ при +20° Ц. 0,29% (по Гессе; другіе авторы находили растворимость гораздо меньшую); во всякомъ случаѣ въ этой жидкости онъ гораздо труднѣе растворимъ, чѣмъ хининъ. Хлороформъ растворетъ, по Удемансу, 0,28% [2]); хлороформъ, содержащій алкоголь, растворяетъ болѣе. Петролевый эѳиръ растворяетъ только слѣды аморфнаго цинхонина; *бензинъ растворяетъ его при нагрѣваніи, но при охлажденіи снова выдѣляетъ почти весь алкалоидъ въ кристаллическомъ видѣ. Водные растворы солей цинхонина не флуоресцируютъ.* Будучи растворенъ въ водѣ, содержащей сѣрную кислоту, онъ осаждается кали, натромъ, амміакомъ, углекислыми щелочами, при чемъ осадки растворяются въ избыткѣ осаждающей жидкости. Кислыя углекислыя щелочи даютъ тотчасъ-же осадки изъ растворовъ при разведеніи (до 1 : 200).

Цинхонинъ, растворенный въ хлорной водѣ, даетъ съ амміакомъ бѣлый осадокъ; зеленаго окрашиванія, замѣчаемаго при хининѣ и при хинидинѣ, не бываетъ: равнымъ образомъ цинхонинъ не даетъ реакціи съ хлорной водой, красной кровяной солью и амміакомъ.

Объ отношеніи къ двойной соли ціанистаго калія и ціанистой платины, къ хлористой платинѣ, хлористому золоту, пикриновой

[1]) Напротивъ, основная сѣрнокислая соль растворяется въ водѣ гораздо легче, чѣмъ соль хинина (въ 54 чч.).

[2]) Такъ называемый β цинхонинъ растворяется только въ 268 чч. хлороформа.

кислотѣ, дубильной кислотѣ [1]) и т. д. было уже говорено при описаніи главныхъ реактивовъ группы. Чувствительность реакцій слѣдующая:

Двойная соль іодистаго калія и іодистой ртути (соль окиси) даетъ еще въ 1/10 куб. сантм. раствора 1 : 600000 опалесценцію.

Въ порціяхъ, равныхъ 1/10 куб. сантм.:

Молибденовофосфорная кислота при 1 : 500000 даетъ опалесценцію, при 1 : 400000 — слабую муть, при 1 : 200000 — явственное помутнѣніе. Также дѣйствуетъ двойная соль іодистаго калія 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 калія и іодистаго кадмія даетъ при 1 : 500000 значительный осадокъ, при 1:1000000—постепенно развивающееся помутнѣніе.

Дубильная кислота производитъ при 1 : 40000 только по прошествіи, приблизительно, одной минуты слабое помутнѣніе.

Сулема 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 бо́льшемъ разведеніи, но не далѣе 1:1000.

Двухромокислое кали не даетъ даже въ растворахъ 1 : 500 никакого помутнѣнія.

При всѣхъ этихъ пробахъ алкалоидъ былъ растворяемъ въ разведенной сѣрной кислотѣ (1 : 50).

Іодная настойка выдѣляетъ изъ солянокислыхъ растворовъ цинхонина бурый осадокъ, вскорѣ кристаллизующійся. Точно также іодъ въ растворѣ іодистаго калія 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]) Галлусовая кислота не даетъ осадка.

2) Хлористый кадмій даетъ бѣлый кристаллизующійся осадокъ.

3) Желтая кровяная соль (не должно быть избытка кислоты) даетъ желтовато-бѣлый осадокъ, исчезающій при нагрѣваніи, но снова появляющійся при охлажденіи (въ кристаллическомъ видѣ); (хининъ даетъ только аморфный осадокъ). Въ растворахъ 1 : 500 не образуется осадка.

4) Роданистый калій выдѣляетъ (изъ воднаго раствора) бѣлый творожистый осадокъ, кристаллизующійся при стояніи, растворяющійся при нагрѣваніи и легко растворимый въ алкоголѣ. И этотъ осадокъ не появляется болѣе при 1 : 500.

5) Пятисѣрнистый калій даетъ бѣлый осадокъ.

6) Растворъ клея не осаждается цинхониномъ.

§ 186. *Отдѣленіе хинина отъ стрихнина* можетъ быть произведено на основаніи бо́льшей растворимости перваго въ абсолютномъ алкоголѣ, а въ болѣе концентрированныхъ растворахъ на основаніи осаждаемости хинина изъ растворовъ, подкисленныхъ сѣрной кислотой, посредствомъ кислаго углекислаго натра. Послѣднимъ 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 эѳиру, которыми можно бы воспользоваться, какъ для отличія *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 курарина все необходимое сказано уже выше (см. §§ 158 и 161).

§ 187. Постоянство хинныхъ алкалоидовъ во всякомъ случаѣ значительно меньше постоянства стрихнина. Водные растворы ихъ солей уже черезъ короткое время разлагаются, при чемъ часто бурѣютъ и выдѣляютъ бурыя массы. Впрочемъ, даже изъ смѣси 0,02 грм. сѣрнокислаго цинхонина со 100 куб. сантм. крови часть алколоида можетъ быть снова получена.

§ 188. Въ большинствѣ своихъ свойствъ сходный съ цинхониномъ *цинхонидинъ* вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво $(\alpha)j = 112{,}49°$ (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 хинныхъ алкалоидовъ со смолистыми веществами. Изъ старыхъ образчиковъ этого вещества можно еще иногда посредствомъ бензина и т. д. извлечь кристаллическіе алкалоиды. Препараты же новѣйшей фабрикаціи содержатъ, 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 алкоголѣ и эѳирѣ. При нейтрализаціи кислаго воднаго раствора отчасти выдѣляется. Изъ кислаго раствора не можетъ быть совершенно удаленъ посредствомъ бензина и т. д., но при нейтрализаціи амміякомъ 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. Тѣже самыя причины, которыя заставляли насъ говорить о хинныхъ 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 пріемахъ. 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 Швепгерта послужили поводомъ къ составленію мнѣнія, будто бы и при каждомъ питьѣ кофе или чая въ мочу долженъ переходить алкалоидъ. Между тѣмъ по опытамъ Нёйбауера и Альмена, повтореннымъ мною, можно считать доказаннымъ, что обыкновенно употребляемыя количества кофе и чая не даютъ коффеина въ мочѣ.

Коффеинъ (теинъ, гуараninъ) былъ до сихъ поръ находимъ, кромѣ *сѣмянъ и листьевъ кофейнаго дерева* (кофейные бобы со-

[1]) Vierteljahrschr. f. pr. Pharm., т. 16, стр. 174.

держатъ среднимъ числомъ 1%) *и листьевъ чайнаго куста* (отъ 1,5 до 4%), также *въ плодахъ paullinia e sorbilis* Mart. и въ получаемомъ изъ нея средствѣ гуарана (1—5%), *въ листьяхъ и молодыхъ побѣгахъ отъ ilex paraguayensis Hook* (Парагвайскій чай = 0,5—0,8%), въ ilex Cassine (0,122%), въ листьяхъ отъ cyclopia genistoides (0,13%) и въ сѣмянахъ отъ cola acuminata R. Br. (2%); *теобромина* до сихъ поръ найденъ только въ сѣмянахъ отъ *theobroma cacao*, въ такъ называемыхъ бобахъ какао (среднимъ числомъ 1,5%).

§ 191. Для обоихъ, вообще сходныхъ и родственныхъ, алкалоидовъ характерна большая наклонность возгоняться при возвышенной температурѣ и, далѣе, малая наклонность образовать съ кислотами соли. Послѣднее 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 коффеина, будучи извлекаемъ нѣсколько разъ бензиномъ, хлороформомъ или амиловымъ алкоголемъ, отдаетъ, наконецъ, весь алкалоидъ этимъ жидкостямъ*, и если, въ отношеніи къ бензину, нельзя тоже самаго сказать о *теобромина*, то должно замѣтить, *что этотъ алкалоидъ не переходитъ въ бензинъ и изъ щелочнаго раствора*. Теобромина почти нерастворимъ въ этой жидкости. *Если же вмѣсто бензина взять жидкость, которая растворяетъ теобромина (при нагрѣваніи), лучше всего амиловый алкоголь или хлороформъ, то и здѣсь съ кислымъ водянымъ растворомъ получаемъ тотъ-же результатъ, какъ и при коффеина*. Если не произведено извлеченія кислой жидкости бензиномъ или амиловымъ алкоголемъ, то, конечно, оба алкалоида переходятъ изъ щелочнаго раствора въ употребляемую растворяющую жидкость. Коффеинъ и теобромина не даютъ поэтому повода къ ошибкамъ при употребленіи предложеннаго мною способа для отдѣленія стрихнина и другихъ алкалоидовъ. Если желаемъ открыть *коффеинъ*, то должны брать первый бензинный растворъ, получаемый при очищеніи водной вытяжки объэкта [1]).

[1]) Для полной увѣренности въ томъ, что полученъ весь коффеинъ, должно, какъ уже сказано, обработывать вытяжку 3 или 4 раза новыми порціями бензина, и притомъ жидкость не должна содержать слишкомъ много свободной кислоты.

Въ высшей степени характеристична наклонность коффеина выдѣляться изъ хлороформнаго или бензиннаго раствора, даже при выпариваніи въ теплотѣ, въ длинныхъ иглообразныхъ кристаллахъ. Если же должно имѣть въ виду *теобромина*, 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 теобромина въ кристаллическомъ видѣ, но онъ кристаллизуется далеко не такъ красиво, какъ коффеинъ. Оба алкалоида не извлекаются петролевымъ эѳиромъ ни изъ кислаго, ни изъ щелочнаго растворовъ.

§ 192. Коффеинъ можетъ быть узнанъ по слѣдующимъ *свойствамъ:*

Онъ кристаллизуется въ бѣлыхъ иглообразныхъ или древовидныхъ массахъ (шестисторонніе 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% коффеина (при 20° Ц.); безводный алкоголь растворяетъ менѣе. Эѳиръ растворяетъ около 0,33%. Бензинъ, амиловый алкоголь и хлороформъ растворяютъ значительныя количества.

Разведенныя кислоты растворяютъ коффеинъ; растворы не мутятся отъ ѣдкаго кали и т. д.; амміякъ и разведенный калійный щелокъ растворяютъ даже болѣе коффеина, чѣмъ чистая вода.

Коффеинъ, будучи нагрѣваемъ съ хлорной водой (или со смѣсью соляной кислоты и хлорноватокислаго кали), такъ чтобы жидкость постепенно испарялась, оставляетъ красно-бурую массу, которая принимаетъ съ амміякомъ 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 амміяка. Избытокъ амміяка уничтожаетъ реакцію. Если нагрѣвать коф-

[1]) И здѣсь должно нѣсколько разъ употреблять новыя порціи амиловаго алкоголя, такъ какъ онъ растворяетъ за одинъ разъ только незначительныя количества алкалоида.

[2]) При обжиганіи коффейныхъ бобовъ коффеинъ не улетучивается; въ черномъ кофе, назначаемомъ, напримѣръ, какъ противоядіе при отравленіяхъ алкалоидами, легко можно доказать по моему способу присутствіе коффеина.

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 коффеина нарушается присутствіемъ бруцина и эметина. Стрихнинъ не препятствуетъ реакціи, такъ что даже 0,00005 грм. коффеина въ присутствіи 0,0005 грм. стрихнина могутъ быть открыты.

Остальныя реакціи:

1) Въ концентрированныхъ растворахъ коффеина 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 коффеина даетъ съ ціанистой ртутью кристаллическій осадокъ.

§ 193. Теоброминъ образуетъ безцвѣтный кристаллическій порошокъ (1 и 2-членной системы). Онъ имѣетъ болѣе горькій вкусъ, чѣмъ коффеинъ, возгоняется между 290—295° Ц., даже въ горячей водѣ трудно растворимъ, въ алкоголѣ, эѳирѣ и бензинѣ растворимъ еще менѣе, чѣмъ въ водѣ, въ хлороформѣ и тепломъ амиловомъ алкоголѣ растворимъ нѣсколько легче, въ петролевомъ эѳирѣ нерастворимъ.

Въ разведенныхъ кислотахъ онъ растворяется; соли его разлагаются уже водою.

Къ хлорной водѣ и амміяку онъ относится также, какъ и коффеинъ.

Остальныя реакціи:

1) При кипяченіи (неслишкомъ долго) съ разведенной сѣрной кислотой и перекисью свинца онъ долженъ давать (при фильтрованіи) безцвѣтную жидкость, окрашивающую кожу въ красно-бурый цвѣтъ и принимающую съ магнезіей индигосинее окрашиваніе.

2) Кипящая баритовая вода не выдѣляетъ амміяка изъ теобромина.

3) Азотнокислая окись серебра вообще относится къ теобромину также, какъ и къ коффеину. Сулема, хотя также даетъ осадокъ, но для того растворъ теобромина долженъ быть болѣе концентрированъ, чѣмъ растворъ коффеина.

Пиперинъ и кубебинъ.

§ 194. И эти вещества мы главнымъ образомъ потому только разсматриваемъ здѣсь, что они могутъ намъ случайно встрѣтиться при судебнохимическомъ изслѣдованіи. Какъ извѣстно, *пиперинъ* представляетъ составную часть *чернаго* (около $2^1/_2$%), *бѣлаго* и стручковаго перца. *Кубебинъ* встрѣчается въ лѣкарственномъ веществѣ—*кубебахъ*—(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 разложенія 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 моимъ наблюденіямъ, салицинъ, находящійся въ водной жидкости, не переходитъ въ петролевый эѳиръ, бензинъ и хлороформъ, ни тогда, когда жидкость имѣетъ кислую реакцію, ни тогда, когда реакція эта щелочная. Амиловый алкоголь извлекаетъ его въ небольшихъ количествахъ, какъ изъ кислаго, такъ и изъ щелочнаго раствора. Онъ можетъ быть узнанъ по характеристическому запаху салициновой кислоты, которую онъ даетъ при нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой (около 1 : 4) и хромокислымъ кали. Если удается отогнать нѣкоторое количество образовавшейся салициновой кислоты, то послѣдняя можетъ быть узнана прибавленіемъ ничтожно малаго количества *нейтральнаго* полуторнохлористаго желѣза. Жидкость должна принять фіолетовый цвѣтъ. Окрашиваніе съ сѣрной кислотой наступаетъ и въ присутствіи весьма малаго количества азотной кислоты, но большею частью только по прошествіи нѣсколькихъ минутъ. Уже по этому одному смѣшеніе съ бруцином едва-ли возможно. Отъ вератрина салицинъ отличается помимо указанныхъ уже признаковъ также и отношеніемъ къ концентрированной соляной кислотѣ, которая при салицинѣ не даетъ такихъ измѣненій, какъ при вератринѣ (§ 222). Съ реактивомъ Фрёде салицинъ даетъ красивый фіолетово-красный растворъ, цвѣтъ котораго гораздо постояннѣе, чѣмъ при морфинѣ. *Популинъ* также окрашивается сѣрной кислотой въ красный цвѣтъ, а реактивомъ Фрёде — въ фіолетово-красный, но окрашиваніе это не такъ ярко, какъ при салицинѣ. Изъ кислой вытяжки коры тополя (собранной весной) при обработкѣ, употребляемой для изолированія алкалоидовъ, можно извлечь популинъ петролевымъ эѳиромъ, бензиномъ, амиловымъ алкоголемъ и хлороформомъ.

кисленной водѣ, такъ что только малѣйшіе слѣды его переходятъ въ растворъ при обработкѣ объэкта судебно-химическаго изслѣдованія разведенными кислотами. Но даже и малѣйшее количество алкалоида, растворенаго или взвѣшеннаго въ *кислой* водной жидкости, извлекается взбалтываніемъ послѣдней съ бензиномъ, амиловымъ алкоголемъ, хлороформомъ или (постепенно) съ теплымъ петролевымъ эѳиромъ.

Если бы мы пожелали когда-либо открыть пиперинъ, то должно остатокъ объэкта, 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 ѣдкой извести, а полученный остатокъ снова извлечь алкоголемъ (бензиномъ или теплымъ петролевымъ эѳиромъ). При выпариваніи растворовъ его въ петролевомъ эѳирѣ онъ оставляетъ великолѣпные кристаллы.

Пиперинъ кристаллизуется изъ алкоголя и такъ далѣе въ видѣ желтоватыхъ кристалловъ, принадлежащихъ къ ромбической системѣ. Онъ имѣетъ нѣйтральную 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 эѳирѣ.

Объ отношеніи пиперина *къ концентрированной сѣрной 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 объэкта, обработаннаго гидратомъ окиси свинца) смачиваютъ въ маленькой колбочкѣ нѣсколькими каплями 40%-ной азотной кислоты, смѣсь нагрѣваютъ и повторяютъ эту операцію съ новыми порціями кислоты до тѣхъ поръ, пока пиперинъ не превратится въ темную маслянистую массу. Послѣ охлажденія прибавляютъ нѣсколько капель калійнаго щелока и нагрѣваютъ, при чемъ отгоняемые пары, пахнущіе амміякомъ и перцомъ, проводятъ въ воду. Изъ полученнаго такимъ образомъ щелочнаго раствора, если онъ достаточно насыщенъ, выдѣляются безцвѣтные кристаллы, тогда какъ отъ іода, растворенаго въ растворѣ іодистаго калія, въ ней появляется бурый осадокъ. Малибденофосфорная кислота производитъ свѣтло-желтый осадокъ, растворимый въ амміякѣ съ свѣтлосинимъ окрашиваніемъ; сулема, дубильная кислота, двойная соль іодистаго калія и іодистой ртути даютъ бѣлые осадки. Двойная же соль іодистаго калія и іодистаго кадмія производитъ студенистый осадокъ. Хлористая платина, хлористое золото, роданистый калій и фениловая кислота не даютъ осадковъ; пикриновая кислота и бромовая вода даютъ временныя помутнѣнія.

§ 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 эѳиромъ. 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 нагрѣваніи. Объ отношеніи его къ сѣрной кислотѣ было уже говорено.

Бо́льшая 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 мочею были доказаны Бернатцикомъ.

Берберинъ [1])

§ 197. помѣщенъ мною здѣсь также по причинѣ большаго распространенія его въ растеніяхъ, части которыхъ употребляются иногда съ врачебными цѣлями [2]) (*корень отъ berberis vulgaris L.* и *radix columbo*, т. е., корень отъ cocculus palmatus De C., далѣе, *корень* отъ *hydrastis canadensis* L. и отъ *xanthorrhiza apiifolia* Herit. и многіе другіе).

§ 198. *Этотъ алкалоидъ не переходитъ вполнѣ ни изъ кислыхъ водныхъ растворовъ своихъ солей, ни изъ растворовъ, сдѣ-*

[1]) Вещества, называемыя прежде ксантопикритомъ и гидрастіей, а также ямаицинъ должны быть признаны тождественными съ берберином. Названіе «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 дѣйствіи ихъ см. у *Альберса* въ Virchow's Arch. f. path. Anatom., т. 120, стр. 304.

ланныхъ щелочными посредствомъ амміяка, въ бензинъ, хлороформъ или амиловый алкоголь, но примѣшивается въ небольшихъ количествахъ ко всѣмъ вытяжкамъ, полученнымъ при помощи этихъ растворяющихъ средствъ. Петролевый эѳиръ не извлекаетъ его. Для отъискиванія 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 амміяка. 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 эѳиромъ. Послѣдній долженъ доставить берберинъ нераствореннымъ.

§ 199. Этотъ алкалоидъ кристаллизуется съ содержаніемъ воды, отдаетъ кристаллизаціонную воду при нагрѣваніи выше 100°, плавится при температурѣ около 120° въ красновато-бурую смолистую массу, можетъ возгоняться при болѣе высокой температурѣ и имѣетъ нѣйтральную реакцію. Холодная вода растворяетъ его трудно, алкоголь—легко, бензинъ—трудно, петролевый эѳиръ и обыкновенный эѳиръ 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 бо́льшею частію (въ особенности сѣрнокислая соль) *легче растворимы въ чистой водѣ, чѣмъ въ водѣ, содержащей кислоту.* Изъ чистыхъ растворовъ амміякъ не осаждаетъ алкалоида, ѣдкое кали осаждаетъ его въ видѣ бурыхъ смолистыхъ комковъ.

Объ отношеніи берберина къ *сѣрной кислотѣ и эрдмановскому реактиву* было уже сказано

1) *Остальныя реакціи:*

Важнѣйшую реакцію представляетъ описанное уже отношеніе къ іоду. Спиртный растворъ алкалоида, обработанный растворомъ іода въ іодистомъ каліѣ, даетъ зеленоватоблестящій, различно отражающій свѣтъ осадокъ, въ которомъ могутъ быть найдены микроскопическіе красновато-бурые, отливающіе фіолетовымъ цвѣтомъ, кристаллы іодисто-водородной соли берберина и безцвѣтные кристаллы двуіодистаго берберина; первые поляризируютъ свѣтъ. Если бы при этомъ возможно было смѣшеніе съ нарцеиномъ, то послѣдній при этой реакціи остается безцвѣтнымъ.

2) Хлорный газъ производитъ въ растворахъ солянокислаго берберина сначала красное окрашиваніе, затѣмъ бурый клочковатый осадокъ.

3) Хлорноватокислое кали выдѣляетъ изъ растворовъ солянокислаго берберина желтый объемистый осадокъ.

4) Желтая кровяная соль осаждаетъ зеленовато-бурыя иглы; роданистый калій 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 петролеваго эѳира; отъ *хинина, хинидина и кубебина* — посредствомъ эѳира, отъ *кофеина* — посредствомъ осажденія изъ водного раствора ѣдкимъ кали.

Эметинъ.

§ 201. Дѣйствующее вещество *рвотнаго корня* (radix cephaëlis ipecacuanhae Willd); кромѣ того, находится въ другихъ возбуждающихъ рвоту веществахъ, каковы: *radix ipecacuanhae cyanophloca* et *striata s. nigra* (различные виды psychotriae) *alba s. farinosa* (richardsonia scabra St. Hil.), можетъ быть, также корни отъ jonidium ipecacuanha Vent. и т. т. Оффицинальный 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 объэктъ [1]). Въ такого рода случаяхъ могло бы возникнуть предположеніе, что отравленіе произошло посредствомъ другаго алкалоида.

§ 202. Опасеніе это заслуживаетъ тѣмъ бо́льшаго 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 эѳиромъ, 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*, *бруцином*ъ, *хинином*ъ, *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 амміякомъ 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 амміякомъ; отъ вератрина его отличаетъ непоявленіе краснаго окрашиванія при обливаніи концентрированной сѣрной кислотой. Для раздѣленія эметина отъ хинина 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]). Ландереръ утверждаетъ, будто онъ получалъ его кристаллизованнымъ въ кубахъ; я же получалъ при выпариваніи растворовъ его въ петролевомъ эѳирѣ, бензинѣ, алкоголѣ и т. д. только аморфный остатокъ. Онъ почти нерастворимъ въ холодной водѣ, въ теплой—немного, въ алкоголѣ—легко, въ эѳирѣ — 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 нечистаго 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 амміякомъ, ѣдкимъ кали, нейтральнымъ и кислымъ углекислымъ натромъ, но и въ присутствіи кислорода разлагается. Соли его мало постоянны; бо́льшею 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 спеціяльнаго 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 Фрёде. При обливаніи названнымъ реактивомъ эметинъ почти тотчасъ-же растворяется съ красивымъ краснымъ окрашиваніемъ, которое вскорѣ измѣняется въ зеленое. При $^1/_{100}$ млгрм. окрашиваніе было еще явственно замѣтно, при $^1/_{150}$ млгрм. оно продолжало быть слабо замѣтнымъ.

Буровато-зеленое окрашиваніе, съ какимъ эметинъ растворяется въ чистой концентрированной сѣрной кислотѣ также наблюдается еще при $^1/_{150}$ млгрм.

Зеленый, позднѣе переходящій въ желтый, растворъ эметина въ Эрдмановскомъ реактивѣ могъ быть еще полученъ при $^1/_{100}$ млгрм.

Растворъ іода въ іодистомъ каліѣ даетъ еще осадокъ изъ растворовъ при разведеніи 1:25000.

Для молибденофосфорной кислоты, равно какъ для двойной соли іодистаго калія и іодистаго висмута и для двойныхъ солей іодистаго калія 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 калій даетъ осадокъ только при 1:2500.

Желѣзисто-ціанистый калій—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 обработывать 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. *коффеина* реактивъ Фрёде обнаруживаетъ присутствіе перваго, тогда какъ мурексидовая проба коффеина нарушается значительными количествами эметина. Мы могли наблюдать ее только тогда, когда количество коффеина въ 10 разъ превосходило количество эметина, т. е., при смѣшиваніи 0,1 млгрм. коффеина съ 0,01 млгрм. эметина.

Такъ какъ химическій способъ распознаванія эметина оставляетъ еще многаго желать, то Пандеръ и я пытались опредѣлить: могутъ ли быть пригодны опыты надъ физіологическимъ 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. сантм. 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 заключавшаго ее стекляннаго 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 тѣже 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 результаты [1]), но должно помнить при этомъ, что 2 млгрм. вещества есть такая жертва, которую судебный химикъ не всегда можетъ принести. Количество это соотвѣтствуетъ по крайней мѣрѣ 0,1 грм., т. е., $1^1/_2$ гранамъ ипекакуанны.

У животныхъ, отравленныхъ эметиномъ или ипекакуанной, 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 находимъ неоднократно.

Кровь и печень иногда обнаруживали присутствіе эметина; въ почкахъ, селезенкѣ и мозгѣ его бо́льшею частью не находили. Въ мочѣ эметинъ можетъ быть найденъ вскорѣ послѣ введенія въ тѣло [2]).

При отравленіи эметиномъ должно обращать вниманіе на сильное воспаленіе, которое алкалоидъ можетъ вызвать въ стѣнкахъ желудка и кишекъ, а также въ почкахъ и въ мочевомъ пузырѣ.

---

[1]) Кошки, о которыхъ я говорилъ ранѣе, непригодны для этой цѣли.

[2]) См. l. c. и Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 207.

Прочность эметина незначительна. Въ смѣси изъ 2 млгрм. эметина со 100 куб. сантм. 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 растеній: atropa belladona L. и datura stramonium L. По всей вѣроятности, онъ находится также и въ цѣломъ рядѣ близкихъ между собою растеній, принадлежащихъ къ роду datura. Гіосціаминъ былъ находимъ до сихъ поръ только въ стеблях, въ листьяхъ и сѣменахъ отъ hyoscyamus niger L. и h. albus L.* При томъ многочисленномъ употребленіи, которое находятъ себѣ названные алкалоиды и тѣ части растеній, которыя ихъ содержатъ (radix et herba belladonae, 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 belladona и корня бѣлены, смѣшиваемаго съ петрушкой, что, особенно дѣтямъ, нерѣдко стоило жизни.

§ 205. Ядовитое *дѣйствіе* относящихся сюда алкалоидовъ наступаетъ у человѣка отъ довольно незначительныхъ пріемовъ; 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 разсматриваю пока, опираясь на авторитетъ Планты, атропинъ и датуринъ, какъ вещества тождественныя, не смотря на утвержденіе Шроффа, что физіологическое 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 на столько 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 бо́льшая 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 бо́льшему 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, бо́льшая часть яда была находима то въ желудкѣ, то въ верхнихъ частяхъ кишекъ, 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 одури [3]).

Изъ припадковъ отравленія атропиномъ, относительно кото-

[1]) См. диссертацію 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 судьи см. Pharmaceutical Journal and Trans., 1865, сент.

[3]) Это опровергаетъ мнѣніе Леметра, который объясняетъ нечувствительность кроликовъ къ атропину тѣмъ предположеніемъ, что онъ всасывается у нихъ весьма медленно.

рыхъ д-ръ Коппе въ своей цитированной диссертаціи 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 гіосціаминъ [1]).

Гіосціаминъ былъ изслѣдованъ только въ послѣдніе годы, и до сихъ поръ еще не произведено физіологическихъ 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 количествѣ [2]).

§ 206. *Способъ отдѣленія* алкалоидовъ помощію 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 приготовляются 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 амиловомъ алкоголѣ, вѣсъ 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. Майеровскаго реактива на алкалоиды

[1]) См. у *Неликана* въ Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 1, стр. 13.

[2]) См. Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 232; также (стр. 225 и 226) находятся и данныя о содержаніи алкалоидовъ въ сонной сдури и въ дурманѣ.

осаждалъ 0,0191 грм. имѣвшагося у насъ атропина (растворенаго 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 эѳиромъ. Оставшійся растворенымъ въ водѣ амиловый алкоголь, который, при обработкѣ щелочной водной жидкости эѳиромъ, можетъ перейти и въ послѣдній и затѣмъ снова дать поводъ къ различнымъ неточностямъ, былъ исключенъ тѣмъ, что кислый водный растворъ прежде нейтрализаціи взбалтывали съ эѳиромъ или, еще лучше, съ хлороформомъ. Особые опыты показали, что ни хлороформъ, ни амиловый алкоголь не извлекаютъ алкалоида изъ кислаго воднаго раствора (съ сѣрной кислотой). Эѳиръ 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 эѳира. Послѣднія, слитыя вмѣстѣ, промываются 1 или 2 раза небольшимъ количествомъ перегнанной воды, которая удаляется, а эѳиръ выпаривается.

Полученный такимъ образомъ остатокъ безцвѣтенъ, бо́льшею частію кристалличенъ, но содержитъ еще иногда весьма ничтожные слѣды сѣрнокислаго амміяка, который легко можетъ быть удаленъ тѣмъ, что атропинъ извлекаютъ изъ остатка абсолютнымъ алкоголемъ, который не растворяетъ сѣрнокислаго амміяка. Въ настоящее время я замѣнилъ при этомъ изслѣдованіи эѳиръ хлороформомъ. Петролевый эѳиръ 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, мышцы до тѣхъ поръ настаивались съ водой, подкисленной сѣрной кис-

лотой, пока не растирались въ ступкѣ въ совершенно равномѣрную кашицу.

Моча бо́льшею частію тогда уже доставляла безцвѣтный остатокъ, дававшій необходимыя реакціи на алкалоидъ, когда ее обработывали разведенной сѣрной кислотой до наступленія сильно кислой реакціи, затѣмъ извлекали 1—2 раза амиловымъ алкоголемъ и также 1 — 2 раза эѳиромъ и, наконецъ, сдѣлавъ водную жидкость щелочной посредствомъ амміяка и извлекши ее 2—3 раза эѳиромъ, выпаривали, промывъ предварительно снятый эѳиръ перегнанный водой.

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 2½ мѣсяца въ теплой комнатѣ и предавшейся сильному гніенію, мы могли еще выдѣлить атропинъ.

§ 208. *Атропинъ* образуетъ блестящія кристаллическія массы, плавящіяся при температурѣ, нѣсколько высшей 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 нагрѣваніи (нѣсколько выше 95°) онъ разлагается. При 140° онъ отчасти улетучивается, не разлагаясь; съ водяными парами и парами амиловаго алкоголя онъ тоже улетучивается, но не улетучивается съ парама эѳира, алкоголя, хлороформа и бензина. Онъ постояненъ на воздухѣ, имѣетъ щелочную реакцію и сильно горькій вкусъ и отклоняетъ поляризованный свѣтъ влѣво.

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. Продажный эѳиръ растворяетъ на холоду 3,6038% [1]); бензинъ въ началѣ растворяетъ бо́льшее количество, но, какъ уже сказано, вскорѣ снова выдѣляетъ атропинъ и при томъ въ видѣ длинныхъ волосообразныхъ кристалловъ [2]). Въ жидкости остается растворенным 2,339%. Амиловый алкоголь растворяетъ атропинъ, по видимому, почти во всѣхъ пропорціяхъ; хлороформъ растворяетъ, по Петтенкоферу, 51%, по Шлимперту 33%.

Въ подкисленной водѣ атропинъ растворяется легко; изъ концентрированныхъ растворовъ онъ отчасти выдѣляется амміякомъ, ѣдкими и углекислыми

[1]) Другіе авторы вычисляютъ меньшую растворимость въ эѳирѣ, чѣмъ нашелъ ее Коппе.

[2]) См. мой рефератъ, l. c.

щелочами, но растворяется затѣмъ въ избыткѣ амміака. Изъ солей атропина, употребляемыхъ въ медицинѣ, должно назвать *atropinum sulfuricum* и *atropinum valerianicum* (терпентинообразный).

При всѣхъ опытахъ, при которыхъ желаютъ получить атропинъ неизмѣненнымъ, должно избѣгать присутствія ѣдкихъ щелочей и гидратовъ извести и барита, такъ какъ, по наблюденіямъ Краута и Лоссена, подъ вліяніемъ этихъ основаній атропинъ разлагается на тропинъ и троповую кислоту. Продолжительное нагрѣваніе съ разведеннымъ воднымъ амміякомъ, приблизительно, до 50° Ц., по видимому, переносится безъ вреда. Нагрѣваніе 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 провѣренныя Коппе и мною, бо́льшею 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 матеріяла. Это въ особенности относится къ реакціямъ съ кислотами: дубильной, фосфорносюрьмяной, вольфрамовофосфорной и молибденофосфорной (реакція, приписываемая Траппомъ этой кислотѣ, кажется мнѣ не настолько рѣзкой, чтобы заслуживать названіе специфической); далѣе, къ реакціямъ съ двойными солями іодистаго калія съ іодистой ртутью или съ іодистымъ висмутомъ, съ хлористой платиной и хлористымъ золотомъ, съ іодной настойкой, сулемой и пикриновой кислотой. Хотя Гельвигъ [1]) придастъ особенное значеніе микроскопическимъ явленіямъ при дѣйствіи пикриновой кислоты на атропинъ, но я уже потому не могу согласится 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]) l. c., стр. 60.

Іодъ, растворенный въ іодистомъ каліѣ, даетъ ясный осадокъ въ растворахъ атропина 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 калія и іодистаго висмута даетъ явственный осадокъ при 1 : 4000.

Двойная соль іодистаго калія и іодистаго кадмія даетъ явственный осадокъ при 1 : 500.

Двойная соль іодистаго калія и іодистой ртути даетъ едва замѣтный 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 дастъ еще осадка и при 1 : 200.

Двухромокислое кали относится также, какъ и дубильная кислота.

Описанное Гинтербергеромъ [1]) отношеніе спиртнаго раствора атропина къ газообразному *ціану* мы могли вполнѣ 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 атропина, какія въ большинствѣ случаевъ встрѣчаются при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ. Наконецъ, что касается до описаннаго Гюльельмо [2]) развитія запаха *при нагрѣваніи атропина съ концентрированной сѣрной кислотой, то* вызвать его появленіе вообще легко. Но опытъ этотъ соединенъ съ разложеніемъ алкалоида и, слѣдовательно, требуетъ нѣкоторый траты матеріяла, столь драгоцѣннаго при подобныхъ изслѣдованіяхъ, и при томъ допускаетъ только субъэктивное опредѣленіе, зависящее отъ личныхъ свойствъ наблюдателей. Какъ различно при подобныхъ условіяхъ должно быть заключеніе наблюдателя, зависящее отъ его субъэктивности, доказываетъ уже и то обстоятельство, что Гюльельмо сравнилъ этотъ запахъ съ запахомъ цвѣтовъ померанца, тогда какъ другимъ и намъ онъ скорѣе напоминалъ запахъ цвѣтовъ черемухи, а Отто сравнилъ его съ запахомъ spireae ulmariae. Впрочемъ, запахъ этотъ обнаруживается рѣзче, если алкалоидъ помѣщается въ нагрѣтую до 150° смѣсь изъ концентрированной сѣрной кислоты и хромокислаго кали или (по Гербсту) молибденовокислаго амміяка и затѣмъ обливается нѣсколькими каплями воды. Г. Брунеръ 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 возстановлялась въ зеленую окись хрома. Точно также и молибдено-фосфорнокислый датуринъ даетъ, по Струве, при нагрѣваніи съ сѣрной кислотой и двухромокислымъ кали вышеупомянутый запахъ. Весьма важнымъ вспомогательнымъ средствомъ остается физіологическій опытъ, имѣющій цѣлію 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 Руитеру, 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 aconiti. Неналинъ иногда расширяетъ зрачки (§ 215).

[1]) Wiener Acad. Ber., 7, стр. 433.

[2]) *Wittstein*, Vierteljahrsschr., Jahrg. 12, стр. 213.

§ 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 сильные яды, то въ этомъ различіи для насъ нѣтъ надобности, 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 цѣлію былъ употребленъ именно тотъ или другой ядъ.

§ 210 Если предложенъ вопросъ о томъ, *въ какомъ количе-*

ствѣ находится еще атропинъ въ изслѣдуемомъ объэктѣ, 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 Майеровскаго 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 концентраціи 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 пріобрѣтаетъ кристаллическое строеніе. Если же прибавлять реактивъ медленно, капля за каплею, въ жидкость, концетрація 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 предложилъ для количественнаго опредѣленія бруцина и стрихнина, такъ какъ, если помѣстить на стеклянную пластинку каплю раствора атропина, то капля изслѣдуемой жидкости производитъ въ немъ муть даже и тогда, когда въ этой жидкости происходитъ еще осадокъ отъ дальнѣйшаго прибавленія ртутнаго раствора. Какъ извѣстно, осадокъ атропина не вполнѣ нерастворимъ въ водѣ; возможно, что существуютъ различныя соединенія съ іодистой ртутью, съ бо́льшимъ или меньшимъ содержаніемъ атропина, при чемъ соединенія, болѣе богатыя атропиномъ, труднѣе растворимы, что и можетъ объяснить упомянутое выше явленіе.

ртутнаго раствора, разведеннаго такимъ-же количествомъ воды, соотвѣтствовало 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, соотвѣтствующее 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 цѣлію, чтобы рѣшить: дѣйствительно ли найденный нами алкалоидъ, расширяющій зрачки, есть атропинъ.

§ 211. Если взбалтываніемъ съ бензиномъ получимъ *атропинъ* (гіосціаминъ) вмѣстѣ съ *стрихниномъ* или *бруцином*, *хининомъ*, *хинидиномъ*, *цинхониномъ* и *эметиномъ*, то *стрихнинъ*, *бруцинъ*, *хининъ* и *эметинъ* могутъ быть удалены изъ щелочнаго раствора взбалтываніемъ съ петролевымъ эѳиромъ. Послѣдній не извлекаетъ атропина. Отъ *цинхонина* его можно отдѣлить посредствомъ эѳира, а отъ хинидина и эметина обработкой неслишкомъ концентрированнаго кислаго воднаго раствора избыткомъ амміяка. Послѣдній не осаждаетъ атропина. Изъ сказаннаго 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, содержимаго 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 миллим. въ длину, 1½ въ ширину), и бугристой поверхностью. Признаки эти позволяютъ легко отди-

Рис. 5.

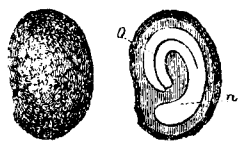


Рис. 6.

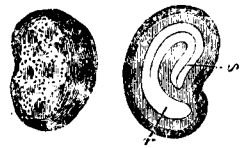


Рис. 7.

чить ихъ отъ сѣмянъ другихъ, дико растущихъ у насъ растеній, напр., черники и т. д. Съ другой стороны, различіе въ величинѣ 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) Фіолетово-красный цвѣтъ, свойственный плодной оболочкѣ ягодъ сонной одури, если онъ замѣчается во рвотѣ или содержимомъ желудка, можетъ тогда только имѣть значеніе, когда въ тоже время найдены и сѣмена этого растенія. Въ послѣднемъ случаѣ, въ теченіи химическаго изслѣдованія, встрѣтимся съ флюоресцирующимъ веществомъ, растворимымъ въ кислой водѣ и переходящимъ изъ щелочной жидкости въ амиловый алкоголь, а отсюда 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 эѳиръ не можетъ замѣнить бензина или амиловаго алкоголя (хлороформа).

Конне и я получали его изъ надземныхъ частей бѣлены въ видѣ безцвѣтнаго, частію аморфнаго, частію кристаллическаго остатка, который относится къ іодистой ртути съ іодистымъ каліемъ 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 тѣже самыя движенія; наблюдаемое при этомъ обильное отдѣленіе слюны должно быть считаемо только слѣдствіемъ механическаго акта глотанія, такъ какъ оно бо́льшею 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 эѳирѣ, хлороформѣ и бензинѣ онъ легко растворимъ. Кипяченіемъ съ баритовой водой онъ разлагается, по Гёну, на гіосціоминовую кислоту, изомерную флоретиновой кислотѣ, и на алкалоидное вещество гіосцинъ. Гёнъ 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 нагрѣваніи его до 60—70°).

Аконитинъ.

§ 214 Наркотическая составная часть *различныхъ частей растеній изъ рода aconitum* (a. napellus, L., variegatum L. stoerkeanum Reichenb. и Berg). Изъ оффицинальныхъ лѣкарственныхъ веществъ его содержатъ *herba et tubera aconiti*. Изъ фармацевтическихъ препаратовъ, въ которыхъ встрѣчается ако-

[1]) См. *Реннарда*, Pharm. Zeitschr. f. Russland, 1867, стр. 695—*Торей*, ibid., 1869, стр. 265 и 338.—*Людвигъ*, Arch. f. Pharm., 2 сер., т. 127, стр. 102.—*Гёнъ*, ibid., т. 142, стр. 215 и Annal. d. Ch. u. Pharm., т. 157, стр. 98.

нитинъ, должно въ особенности назвать extractum и tincturam aconiti.

§ 215. *О дѣйствіи аконитина на животный организмъ* 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 кровянаго 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 расширеніе зрачковъ, но, какъ кажется, передъ наступленіемъ смерти оно снова уступало мѣсто съуженію.

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 объясняемо большимъ содержаніемъ аконитина, но должно заставить предположить въ этомъ растеніи присутствіе другаго алкалоида, для котораго мы предлагаемъ названіе непалина. Такъ какъ на нѣкоторыхъ англійскихъ фабрикахъ изъ этихъ именно клубней приготовляютъ аконитинъ, то этимъ обстоятельствомъ можно объяснить различныя химическія и физіологическія особенности, 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, n° 18. Особенная острая составная часть, которую Шроффъ предполагалъ вмѣстѣ съ наркотическою, не можетъ быть изолирована. Мнѣ кажется, что вполнѣ зависитъ отъ дозировки, дѣйствуетъ ли аконитинъ наркотически, или же возбуждающимъ образомъ.

[2]) Arch. f. Anatomie und Physiologie, 1866, стр. 255.—О нѣсколькихъ случаяхъ отравленія на людяхъ см. сообщеніе *Ожье Варда* въ British med. Journ., 1860 и *Штрекера* въ Edinb. med. Journ., 1861.

[3]) О замѣнѣ клубней плантны клубнями aconiti ferocis см. Wittstein's Vierterljahrsschrift, Jahrg. 15, стр. 40.

алкалоидъ, названный *акопеллиномъ*, но Іеллетъ показалъ, что онъ тождественъ *съ наркотиномъ*. Я не могъ найти его въ травѣ aconiti napelli. Затѣмъ Гюбшманнъ говоритъ о третьемъ алкалоидѣ *напеллинѣ*[1]), который Шроффъ младшій считаетъ за особое растительное основаніе. Въ aconitum lycoctonum C. Гюбшманъ нашелъ въ недавнее время два новые алкалоида, отличные отъ аконитина и названные имъ *аколиктиномъ* и *ликоктониномъ*. Я произвелъ вмѣстѣ съ Адельгеймомъ нѣсколько опытовъ отравленія животныхъ, какъ аконитиномъ, такъ и непалиномъ. Мы замѣчали у кошекъ, послѣ введенія аконитина чрезъ ротъ, частые приступы рвоты, а въ извергнутыхъ массахъ могли находить аконитинъ. Послѣ смерти въ трупѣ находили признаки воспаленія желудка и кишекъ. Стѣнки кишекъ являлись бо́льшею частію сильно припу́хшими, 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 говоритъ 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 бо́льшимъ или меньшимъ наполненіемъ ихъ кровью. Въ почкахъ и мочевомъ пузырѣ замѣчены были тѣже измѣненія, какъ и при отравленіи кантаридиномъ.

Непаллинъ дѣйствуетъ особенно въ количественномъ отношеніи весьма отлично отъ аконитина [2]); смерть у животныхъ, отравленныхъ частью непаллиномъ, частью препаратомъ aconiti ferocis, наступала весьма быстро, такъ что только разъ ядъ достигъ то́лстой кишки, и ни въ одномъ случаѣ не былъ найденъ въ мочѣ.

[1]) Объ этомъ алкалоидѣ, равно какъ объ аколиктинѣ и ликоктонинѣ, а также и непалинѣ и аконитинѣ весьма важныя свѣденія находятся въ фармакологической работѣ *К. Шроффа* младшаго: Beitrag z. Kenntniss d. Aconit., Wien, 1871, Braumüller.

[2]) И преимущественно отличается сильнымъ мѣстнымъ дѣйствіемъ на слизистыя оболочки и кожу, какъ это доказано, именно: *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* акопитина изъ herba aconiti удавалось мнѣ, какъ по способу, основанному на употребленіи бензина или хлороформа, такъ и по способу, предложенному спеціяльно для атропина. Эѳиръ и амиловый спиртъ извлекаютъ акопитинъ изъ кислыхъ жидкостей. Петрольный эѳиръ непригоденъ для выдѣленія алкалоида. Но онъ извлекаетъ изъ водныхъ вытяжекъ акопитина, а также изъ органовъ отравленныхъ животныхъ, вещество окрашивающее сѣрную кислоту также, какъ акопитинъ, но не дѣйствующее на молибдено-фосфорную кислоту и т. д. Мнѣ кажется, что вещество это представляющее, вѣроятно, продуктъ разложенія акопитина, заслуживаетъ нѣкотораго вниманія при судебно-химическихъ изслѣдованіяхъ.

Акопитинъ, 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. эѳира и въ 2,6 чч. хлороформа. Онъ растворяется также въ амиловомъ алкоголѣ и бензинѣ. При выпариваніи послѣднихъ растворовъ онъ остается аморфнымъ. Въ петролевомъ эѳирѣ акопитинъ нерастворимъ. На воздухѣ онъ не измѣняется; при нагрѣваніи до 98° Ц. онъ начинаетъ плавиться и затѣмъ затвердѣваетъ въ аморфную желтовато-прозрачную массу. Акопитинъ имѣетъ щелочную реакцію; растворяется въ разведенныхъ кислотахъ, при чемъ отчасти осаждается изъ такихъ (неслишкомъ разведенныхъ) растворовъ амміякомъ, 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 большаго избытка осаждающаго средства. Осадокъ отъ амміяка растворяется въ большомъ избыткѣ осаждающаго средства; при кипяченіи раствора осадокъ снова выдѣляется. Хотя Готтатъ и Льежуа утверждали, что продажный акопитинъ представляетъ смѣсь кристаллическаго и аморфнаго вещества, изъ которыхъ дѣйствуетъ только послѣднее, но Адельгеймъ и я показали, что мнѣніе это невѣрно. Акопитинъ 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 акопитина.

[1]) Beitr. z. gericht. Chem., стр. 55 и *Адельгеймъ*: Forens.-chem. Unters. über d. wichtig. Aconitumarten etc. Dissert., Дерптъ, 1869.

При осторожномъ нагрѣваніи акопитина на часовомъ стеклышкѣ съ 1—2 куб. сант. оффициальной *фосфорной кислоты* онъ становится постепенно красноватымъ, а при дальнѣйшемъ, очень осторожномъ, нагрѣваніи (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 акопитинѣ даетъ отрицательный результатъ. По опытамъ Адельгейма эта реакція съ фосфорной кислотой, одобряемая Праагомъ Гассельтомъ и Отто, наступаетъ болѣе или менѣе замѣтно только при употребленіи 0,002 грм. акопитина. Она наблюдается только тогда, когда жидкость содержитъ около 88% тройнаго гидрата и тогда уже при температурѣ около 100° [1]). При нагрѣваніи въ пробирномъ цилиндрѣ, т. е., въ болѣе толстомъ слоѣ, реакція долго не получалась столь явственно, какъ при нагрѣваніи на часовомъ стеклышкѣ. Я рекомендую производить нагрѣваніе послѣдняго на толстой платиновой пластинкѣ и при томъ такъ, чтобы пламя не дѣйствовало снизу на часовое стеклышко, а нагрѣвало бы сбоку отъ послѣдняго платиновую пластинку.

Болѣе рѣзкою является реакція концентрированной сѣрной кислоты, въ которой акопитинъ 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 акопитина. При незначительныхъ количествахъ оно наблюдается уже по прошествіи двухъ часовъ, при большихъ—только черезъ 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 наблюдалъ при 80° желтое окрашиваніе, при 89° красноватое, при 133° фіолетовое.

мѣтное окрашиваніе. Съ тройнымъ и четвернымъ гидратомъ оно совсѣмъ не появлялось. Мы пробовали растворять 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 нагрѣваніе 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 вполнѣ 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 амміяка 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 возстановляется и становится сѣровато-желтымъ.

Двойная соль іодистаго калія и іодистаго висмута даетъ осадокъ, приблизительно, при 0,0005 грм.

Дубильная кислота даже при 0,00003 грм.

Двойная соль іодистаго калія и іодистой ртути давала, при содержаніи выше 0,0009 грм., молочно-бѣлую муть, а при меньшихъ 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 калія и іодистаго кадмія давала при 0,005 грм. обильный осадокъ; при 0,0001 грм. онъ былъ едва замѣтенъ.

Сулема, двухромокислое кали, пикриновая кислота и роданистый калій 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 алкалоидѣ 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 нашаго отдѣлительнаго способа, могутъ дать поводъ къ смѣшенію *хинидинъ*, *цинхонинъ*, *атропинъ* и *гіосціаминъ*. 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 оффицинальныхъ видовъ aconiti или полученными изъ нихъ фармацевтическими препаратами, можно попытаться открыть въ изслѣдуемомъ объэктѣ, кромѣ аконитина, и аконитиновую кислоту.

Относительно *напелина* или *аколиктина* (считаемыхъ Гюбшманомъ тождественными) названный авторъ говоритъ въ своемъ

новѣйшемъ сообщеніи, что алкалоидъ этотъ нерастворимъ въ эѳирѣ и бензолѣ, но легко растворимъ въ хлороформѣ, винномъ спиртѣ, абсолютномъ алкоголѣ и водѣ. Изъ концентрированнаго спиртнаго раствора онъ осаждается эѳиромъ въ видѣ студенистой массы. Въ водномъ растворѣ углекисыя щелочи производятъ муть. Въ растворахъ солей амміякъ производитъ постепенное выдѣленіе студенистаго осадка. Дубильная кислота даетъ бѣлый осадокъ, равно какъ и нейтральный уксуснокислый свинецъ, избытокъ котораго снова растворяетъ, однако, образовавшійся осадокъ. Основный уксуснокислый свинецъ даетъ осадокъ только изъ воднаго, но не изъ спиртнаго раствора. Хлористое золото даетъ блѣдно-желтый осадокъ. Молибденово-кислый амміякъ (должна быть взята горячая молибдено-фосфорная кислота) также даетъ осадокъ въ сѣрнокисломъ растворѣ; концентрированная сѣрная кислота растворяетъ напеллинъ [1]) безъ всякаго окрашиванія. 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 бурый цвѣтъ и былъ подобенъ экстракту; съ этой порціей г. Адельгеймъ произвелъ нѣкоторые опыты.

Въ кисломъ водномъ растворѣ небольшая часть алкалоида переходила въ петролевый эѳиръ и, по выпариваніи послѣдняго, измѣнялась отъ дѣйствія сѣрной и молибдено фосфорной кислотъ также, какъ аконитинъ. Амміячный 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 нетождественности обоихъ алкалоидовъ.

Аконеллинъ, полученный мною отъ Маркара, былъ безцвѣтенъ и кристалличенъ. Изъ кислаго воднаго раствора онъ переходилъ въ петролевый эѳиръ только въ видѣ слѣдовъ, и эти слѣды давали реакціи, сходныя съ реакціями аконитина. Изъ амміячнаго воднаго раствора онъ легко переходилъ въ бензинъ и затѣмъ, по выпариваніи, окрашивался сѣрной кислотой въ ярко-желтый цвѣтъ, который даже черезъ нѣсколько часовъ не переходилъ въ фіолетовый.

Непалинъ или *псёйдоаконитинъ* растворимъ, по Гюбшману, только въ 100 чч. кипящаго эѳира и въ 230 чч. хлороформа. При выпариваніи этихъ растворовъ онъ остается въ кристаллическомъ видѣ. Наилучшая кристаллизація получается въ томъ случаѣ, если растворить непалинъ въ алкоголѣ и прибавлять воды до появленія мути. 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 растворепіемъ онъ съёживается, 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 грязновато-бѣлымъ и получалъ буроватыя массы, нерастворимыя въ водѣ и эѳирѣ. Алкалоидъ, который я получилъ при посредствѣ одного гамбургскаго дрогиста отъ Морзана, былъ безцвѣтенъ и совершенно растворимъ въ водѣ и эѳирѣ. Приготовленный мною алкалоидъ труднѣе растворялся въ водѣ, но легче въ эѳирѣ. При обработкѣ его кислыхъ или щелочныхъ растворовъ петролевымъ эѳиромъ, бензиномъ, амиловымъ алкоголемъ и хлороформомъ, онъ относился одинаково съ аконитиномъ. А именно, изъ кислыхъ растворовъ чистаго алкалоида петролевый эѳиръ 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 бо́льшей части прочихъ реактивовъ, непалинъ и аконитинъ совершенно сходны. Хлористая платина не даетъ осадка, также какъ и съ препаратомъ, полученнымъ по способу Дюкенеля. При на-

[1]) Viertelj ahrschr. f. pr. Pharm., т. 14, стр. 101. Однако, въ своемъ письмѣ къ Флюкигеру онъ говоритъ въ противуположность прежнему своему мнѣнію, что напеллинъ не осаждается амміякомъ изъ растворовъ его солей.

[1]) Флюкигеръ 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 сѣрной кислотой, приблизительно, до 80°, мы замѣчали постепенное появленіе краснаго цвѣта явственнѣе, чѣмъ при аконитинѣ.

Объ отношеніи водныхъ растворовъ солей нашаго непалина я могу сказать только то, что амміякъ 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. непалина.

Флюкигеръ утверждаетъ, что въ Англіи аконитинъ приготовляется 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 непалинъ.

Относительно *ликоктонина* Гюбшманнъ говоритъ, что онъ легко растворимъ въ алкоголѣ, нѣсколько труднѣе растворимъ въ эѳирѣ и мало растворимъ въ водѣ, но взболтанная съ нимъ вода имѣетъ щелочную реакцію и горькій вкусъ. Въ спиртномъ растворѣ эѳиръ 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. Послѣднее отрицается Флюкигеромъ, который, при обработкѣ ликоктонина сѣрной, азотной и фосфорной кислотами, а также сѣрной кислотой съ хромовой, не получалъ никакихъ окрашиваній. Въ растворахъ съ разведенными кислотами, сѣрной 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°, 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 хлороформѣ и растворимымъ при нагрѣваніи въ амиловомъ алкоголѣ, терпентинномъ маслѣ, миндальномъ маслѣ и въ петролевомъ эѳирѣ. Одна часть ликоктонина 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 клубнями[1]) (200 грм.) и отпрысками корней (127 грм.), взятыми отъ ростущаго въ здѣшнемъ ботаническомъ саду экземпляра a. lycoctonin, по тому же способу, какъ съ соотвѣтственными частями отъ a. napellus. Бензинная вытяжка изъ амміячной водной жидкости, полученной обработкой травы, тотчасъ-же окрашивалась съ сѣрной кислотой въ темный, сѣровато-бурый цвѣтъ, переходившій чрезъ нѣсколько секундъ въ кровяно-красный. Послѣднее окрашиваніе переходило черезъ нѣсколько минутъ въ буро-красное и затѣмъ постепенно блѣднѣло. На реактивъ Фрёде 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. lycoctonin неимѣющими дѣйствія, тогда какъ Шроффъ младшій въ настоящее время приписываетъ имъ нѣкоторое дѣйствіе.

[1]) Прежнее мнѣніе, что aconit. lycoctonin вообще неядовитъ, мы должны отвергнуть. Особенно корень дѣйствуетъ далеко небезразлично. Впрочемъ, ссылаемся на работу Шроффа младшаго.

Вератринъ [1]).

§ 219. *Вератринъ* есть дѣйствующая составная часть *сѣмянъ 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 мочею. 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 бо́льшею 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 назвалъ этотъ алкалоидъ «сабадиллиномъ». Позднѣе названіе это перешло къ другому растительному основанію, находящемуся въ незначительномъ количествѣ въ сѣменахъ сабадиллы. Въ стержнѣ корня veratri albi Bernh. не находится вератрина, но онъ встрѣчается, по Шроффу младшему, въ корнѣ v. lobeliani. Въ первомъ, а также въ v. nigrum L. и v. viride L., находится алкалоидъ жервинъ. Въ послѣднемъ растеніи Буллокъ находитъ еще два алкалоида: виридинъ и вератровидинъ, при чемъ онъ не замѣчаетъ, однако, присутствія жервина. Въ клубняхъ безвременника (colchicum), въ которыхъ Пеллетье предполагалъ прежде присутствіе вератрина, послѣдняго не находится.

[2]) О физіологическомъ 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 *Пегайтаца* въ Arch. f. klin. Med., т. 6, стр. 156.

чай, что часть яда снова извергается изъ тѣла съ рвотою. Существующіе протоколы вскрытій часто говорятъ о замѣченной гиперэміи 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, съуженіе его.

§ 221. *Отдѣленіе* вератрина легко удается по способамъ съ петролевымъ эѳиромъ, 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 эѳиръ 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 алкоголѣ. При выпариваніи растворовъ въ петролевомъ эѳирѣ, бензинѣ или хлороформѣ, съ подогрѣваніемъ, 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 115° 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 алкоголѣ и въ эѳирѣ (приблизительно, въ 10 чч.), еще труднѣе въ петролевомъ эѳирѣ. Вода растворяетъ его весьма мало. Разведенныя кислоты растворяютъ его легко, давая трудно кристаллизующіяся соли. Изъ кислаго раствора онъ осаждается ѣдкимъ кали, ѣдкимъ натромъ, амміакомъ

и углекислыми щелочами; осадокъ въ началѣ аморфенъ, затѣмъ постепенно становится кристаллическимъ. Въ избыткѣ ѣдкаго кали осадокъ растворимъ; холодная амміачная жидкость растворяетъ небольшія количества, которыя отчасти снова выдѣляются при нагрѣваніи. Кислыя углекислыя щелочи не даютъ осадковъ на холоду, при нагрѣваніи же—отчасти выдѣляютъ ихъ.

О весьма характеристическомъ *отношеніи вератрина къ сѣрной кислотѣ*, Эрдмановскому реактиву и т. д., равно какъ и объ отношеніи къ Майеровскому реактиву, было уже говорено въ § 159 (16 a. c. h. 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, колоцинтиномъ и сирингиномъ избѣгается посредствомъ реакціи этихъ веществъ на реактивъ Фрёде, на окисляющія средства и посредствомъ реакціи вератрина съ соляной кислотой.

Послѣдняя состоитъ въ томъ, что *вератринъ, нагрѣваемый нѣкоторое время съ концентрированной соляной кислотой, получаетъ великолѣпный красный цвѣтъ.*

Я сравнивалъ при помощи П. Мазинга чувствительность этой прекрасной реакціи съ чувствительностію реакціи на сѣрную кислоту. Послѣдняя реакція можетъ быть еще явственно 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 явственно 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, коффеинъ 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, но

окрашиваніе это появляется уже на холоду и исчезаетъ при нагрѣваніи. При *саппиринѣ* явленія тѣже. Равнымъ образомъ и то яркое окрашиваніе, которое принимаетъ съ соляной кислотой *рёадинъ*, наступаетъ уже на холоду (быстро).

Чувствительность къ другимъ реактивамъ выразилась слѣдующимъ образомъ:

Въ 0,1 миллиграм. вератрина, растворенпаго въ 0,5 куб. сант. воды, содержащей сѣрную кислоту (1 : 5000), іодъ въ растворѣ іодистаго калія, молибдено-фосфорная кислота, двойная соль іодистаго калія и іодистой ртути и дубильная кислота давали явственную мутность. Вольфрамово-фосфорная кислота и двойная соль іодистаго калія и іодистаго висмута давали въ этомъ растворѣ слабую мутность, двойная соль іодистаго калія и іодистаго кадмія очень слабое помутнѣніе, а хлористое золото—никакого помутнѣнія.

0,5 миллиграм. вератрина, растворенпаго 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 кали никакого осадка.

0,1 миллиграм. при растворепіи въ 0,5 куб. сант. подкисленной воды (1 : 500) давали отъ двухромокислаго кали явственную мутность, отъ роданистаго и отъ іодистаго калія слабую мутность, отъ сулемы едва замѣтную мутность.

Остальныя реакціи:

1) Хлорнокислое кали, а также красная кровяная соль, даже въ довольно концентрированныхъ растворахъ, не даютъ кристаллизующихся осадковъ.

2) Питропруссидный патрій даетъ незначительную мутность.

§ 223. При употребленіи нашихъ отдѣлительныхъ способовъ вератринъ можетъ быть извлеченъ посредствомъ петролеваго эѳира вмѣстѣ съ *стрихнином*ъ, *бруцином*ъ, *хинином*ъ и *эметином*ъ. 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 эѳирѣ. *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 *эметина*.

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 физіологическаго 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 физіологическихъ опытовъ.

Изъ изслѣдованій Вейгелина видно, что чистый вератринъ, взятый въ уксуснокисломъ 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 передъ подкожнымъ 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. Sabadillsamens. Диссет., Дерптъ, 1871.

яда — 15. Затѣмъ дѣятельность сердца также сдѣлалась неправильной.

Столбнякъ наступалъ у лягушекъ только послѣ значительныхъ пріемовъ. 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 большаго числа опытовъ, вполнѣ 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 разстройства. 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 припадковъ 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 калія, съ іодистыми соединеніями ртути, кадмія и висмута, съ іодомъ въ растворѣ іодистаго калія, 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 каліемъ, полуторно-хлористымъ желѣзомъ, двойной солью полуторно-хлористаго иридія съ хлористымъ натріемъ и бромовой водой. Но съ другой стороны, въ отличіе отъ вератрина, они не осаждаются также въ растворахъ 1 : 150 двухромокислымъ кали, роданистымъ каліемъ, красной кровяной солью, фосфорнокислымъ натромъ, хлористымъ палладіемъ, пикриновой кислотой, двойной солью полуторно-хлористаго иридія съ хлористымъ каліемъ, сулемой, хлористой платиной и іодистымъ каліемъ. Можно бы думать, что именно этими отношеніями можно воспользоваться для дифференціяльнаго распознаванія. Однако, къ сожалѣнію, должно замѣтить, что нашими опытами съ вератриномъ доказано существованіе втораго, легко растворимаго въ водѣ, водоизмѣненія этого алкалоида, физіологически дѣйствующаго совершенно одинаково, но осадки котораго съ названными реактивами гораздо легче растворимы, чѣмъ при обыкновенномъ вератринѣ. Во всякомъ случаѣ различныя отношенія къ 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 амміяка золотисто-желтымъ. Оба же другіе алкалоида не окрашиваются отъ хлорной воды, а также отъ прибавленія амміяка 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 амміякомъ; въ незначительномъ количествѣ она образуется и въ томъ случаѣ, когда чистые растворы вератрина въ разведенныхъ кислотахъ обрабатываются на холоду амміякомъ. Хотя при этомъ и наблюдается бо́льшею 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 умѣренномъ нагрѣваніи, еще лучше въ пустотѣ, и аморфный остатокъ его также растворимъ еще въ водѣ. Только послѣ продолжительнаго дѣйствія температуры кипѣнія или послѣ растворенія въ эѳирѣ, бензинѣ и т. д. растворимое водоизмѣненіе снова превращается въ нерастворимое. Описывая это видоизмѣненіе вератрина, какъ растворимое въ водѣ, я долженъ добавить, что отъ значительнаго количества амміяка оно выдѣляется изъ раствора, но осадокъ также растворимъ въ чистой водѣ; поэтому, если изъ холодныхъ растворовъ вератрина послѣдній осаждается отъ незначительнаго избытка амміяка, то въ фильтратѣ, отдѣленномъ отъ осадка, дальнѣйшее прибавленіе амміяка даетъ новый осадокъ.

Сказанное противорѣчитъ приведеннымъ выше указаніямъ, по которымъ вератринъ можетъ быть совершенно выдѣленъ амміякомъ 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, амміякъ и углекислый амміякъ не производили осадковъ ни при высокой температурѣ, ни на холоду. Ѣдкое и углекислое кали не давали въ растворахъ обоихъ алкалоидовъ никакой мути; при кипяченіи только въ растворѣ сабатрина появлялась муть, снова исчезавшая отъ дальнѣйшаго прибавленія ѣдкаго или углекислаго кали. Кислыя углекислыя соли кали или натра не давали осадковъ въ растворахъ сабатрина и сабадиллина ни на холоду, ни при нагрѣваніи.

Относительно растворимости трехъ алкалоидовъ сабадиллы было замѣчено, что всѣ они легко растворимы въ алкоголѣ. Въ холодной водѣ растворяются:

обыкнов. вератринъ при 1: 1000 (
сабадиллинъ при . . . . 1: 150 (оба отношенія были уже извѣстны прежде и подтверждены Вейгелиномъ.
сабатринъ при 1: 40

Въ эѳирѣ 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 соляно-кислаго 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 алкоголѣ, обработаннаго, по возможности, большимъ количествомъ воды. Кристаллы разлагаются на воздухѣ очень быстро,—вѣроятно, потому что отдаютъ воду. Сабадиллинъ получается въ очень красивомъ видѣ, кристаллизованнымъ въ табличкахъ изъ горячаго раствора въ бензинѣ.

Всѣ 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 эѳиру 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 зеленоватобурымъ, при дѣйствіи же послѣдней—бурымъ. Изслѣдовавъ бѣлый и зеленый корни чемерицы, я получилъ слѣдующіе результаты.

Петролевый эѳиръ 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 (вератроидинъ 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 вератринѣ. Реактивъ Эрдмана растворяетъ этотъ остатокъ съ бурымъ окрашиваніемъ, сѣрная кислота съ бромомъ даютъ только грязноватое бурокрасное окрашиваніе. Соляная кислота растворяетъ этотъ остатокъ на холоду съ красноватобурымъ окрашиваніемъ; при кипяченіи растворъ этотъ становится *не* вишнево-краснымъ, какъ при вератринѣ, но бурымъ (жервинъ). Хлороформная вытяжка изъ кислаго раствора представляетъ сходство съ вытяжкой въ амиловомъ алкоголѣ. Въ растворѣ обоихъ остатковъ въ водѣ, подкисленной сѣрной кислотой, хлористая платина, іодъ въ растворѣ іодистаго калія, двойная соль іодистаго калія и іодистаго висмута и молибдено-фосфорная кислота производятъ только незначительную мутность. Изъ спиртнаго раствора петролевый эѳиръ извлекаетъ мало, бензинъ, хлороформъ и амиловый алкоголь извлекаютъ преимущественно жервинъ, который растворяется въ сѣрной кислотѣ съ бурымъ окрашиваніемъ, переходящимъ затѣмъ въ зеленоватое; отъ разведенной сѣрной кислоты, двойной соли іодистаго калія и іодистаго висмута и отъ молибдено-фосфорной кислоты онъ осаждается и даетъ съ соляной кислотой упомянутую уже выше реакцію.

Собравъ нѣсколько наблюденій относительно veratrum lobelianum, я считаю себя въ правѣ думать, что Шроффъ [1]) младшій при своихъ изслѣдованіяхъ названнаго растенія пришелъ бо́льшею 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 небольшаго 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 *калабарскихъ бобовъ* (сѣмена physostigma venenosum Balf), употребляемое съ недавняго времени въ глазной практикѣ и служа-

[1]) Заключая эту главу, я хочу сказать нѣсколько словъ о дѣйствующей составной части *radicis hellebori nigri, foetidi et viridis*. По изслѣдованіямъ Гуземанна и Марме, въ этихъ веществахъ не находится никакого алкалоида, дѣйствіе же ихъ должно быть приписано двумъ глюкозидамъ: *геллебореину* и *геллеборину*. Первый растворимъ въ водѣ, но осаждается изъ этого раствора молибдено-фосфорнокислымъ и метавольфрамовокислымъ натромъ, а также таннином. Онъ бѣлъ, гигроскопиченъ, имѣетъ сладковато-горькій вкусъ, вызываетъ чиханіе. Въ абсолютномъ алкоголѣ онъ трудно растворимъ, въ эѳирѣ весьма мало растворимъ. Концентрированная сѣрная кислота растворяетъ его почти мгновенно, производя великолѣпное яркокрасное 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 эѳирѣ, легко растворимъ въ алкоголѣ и хлороформѣ. Концентрированная сѣрная кислота постепенно окрашиваетъ его въ фіолетовый цвѣтъ.

Изъ обоихъ глюкозидовъ для насъ въ особенности важенъ *геллебореинъ*, 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 физіологическомъ смыслѣ дѣйствуетъ также, какъ геллебореинъ и которое иногда добывается въ столь чистомъ видѣ, что реакція съ сѣрной кислотой получается вполнѣ удовлетворительно. Кромѣ того, кислыя водныя вытяжки отдавали въ петролевый эѳиръ и въ особенности въ бензинъ аморфное вещество, неимѣвшее никакого физіологическаго дѣйствія, но растворявшееся въ концентрированной сѣрной кислотѣ съ фіолетовымъ окрашиваніемъ, переходившимъ затѣмъ въ зеленовато-синее и, наконецъ, въ бурое. См. Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 45.

щее у нѣкоторыхъ дикихъ народовъ средствомъ 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 физіологическое дѣйствіе этого яда, я укажу только на сильное съуженіе зрачка, наступающее при наружномъ приложеніи его къ соединительной оболочкѣ глаза (не всегда послѣ внутренняго употребленія). Явленіе это столь рѣзко, что заслуживаетъ полнаго 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 кишекъ, даже въ томъ случаѣ, когда ядъ былъ вводимъ подъ кожу. Точно также и при подкожномъ употребленіи физостигминъ долгое время былъ находимъ въ желудкѣ и кишкахъ, такъ какъ онъ попадалъ въ нихъ частію съ слюною, частью съ желчью. Мы находили его также и въ каловыхъ массахъ. Слюна, выдѣляющаяся послѣ введенія физостигмина въ большомъ количествѣ, также содержитъ алкалоидъ. Послѣдній, по видимому, нѣсколько разъ всасывается изъ желудка

[1]) См. *Линекъ* въ Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 2, стр. 499 и также: Ueber eine Monstrevergiftung., Jahrg. 4, стр. 35.

[2]) Съуженіе зрачка наблюдается и при употребленіи *мускарина*, алкалоида мухомора. Алкалоидъ этотъ представляетъ вещество, обладающее сильной щелочной реакціей, весьма легко растворимое въ водѣ и абсолютномъ алкоголѣ, нерастворимое въ эѳирѣ, трудно растворимое въ хлороформѣ и не дающее никакого окрашиванія на холоду съ сѣрной и азотной кислотами. При дѣйствіи сулемы и двойныхъ солей іодистаго калія съ іодистыми соединеніями ртути и висмута, вещество это выдѣляется въ видѣ аморфнаго осадка, который въ послѣдствіи становится кристаллическимъ. Хлористое золото, бромовая вода, молибденофосфорная и вольфрамовофосфорная кислоты даютъ аморфные осадки; дубильная кислота выдѣляетъ свободный алкалоидъ только изъ концентрированныхъ растворовъ. Хлористая платина, іодъ въ растворѣ іодистаго калія, двойная соль ціанистаго калія и ціанистой платины и желтая кровяная соль вообще не даютъ осадковъ. О дѣйствіи этого алкалоида см. *Шмидеберга* и *Конне*, 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 находимъ 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 Іобстомъ и Гессе [1]), а также Амеде, Вэ 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 дѣйствію 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 объэкта. Извлеченіе кислой водой должно быть производимо при очень низкой температурѣ и въ темномъ помѣщеніи. Далѣе, по моимъ наблюденіямъ, физостигминъ можетъ быть извлекаемъ изъ щелочнаго воднаго раствора посредствомъ петролеваго эѳира. Конечно, при обработкѣ первой кислой вытяжки бензиномъ, амиловымъ 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, растворенным въ небольшомъ количествѣ воды, подкисленной сѣрной кислотой.

§ 226. Объ остальныхъ *свойствахъ* физостигмина извѣстно слѣдующее:

Онъ кристаллизуется въ неявственныхъ формахъ, въ видѣ безцвѣтной массы, имѣющей сильно щелочную реакцію и никакого опредѣленнаго вкуса. Онъ мало растворимъ въ водѣ, легко растворимъ въ алкоголѣ [3]), эѳирѣ, хлороформѣ, бензинѣ, сѣрнистомъ углеродѣ и амиловомъ алкоголѣ. Изъ эѳирнаго раствора онъ можетъ быть извлеченъ животнымъ углемъ. Водный амміякъ растворяетъ его легко, точно также, какъ и растворы ѣдкаго натра и соды. Уксуснокислый растворъ выдѣляетъ 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 условій, становится красноватымъ или часто красивымъ вышневокраснымъ. Сѣроводородъ, сѣрнистая кислота, сѣрноватистокислый натръ обезцвѣчиваютъ красный растворъ [1]). Въ свободномъ состояніи онъ осаждаетъ изъ растворовъ полуторнохлористаго желѣза водную окись желѣза.

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm., т. 129, стр. 82, 115 и 141.

[2]) Comptes rendus, т. 60, стр. 1194.

[3]) Онъ можетъ быть вполнѣ извлеченъ изъ калабарскихъ бобовъ посредствомъ алкоголя (съ прибавленіемъ или безъ прибавленія кислоты).

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 калія—при разведеніи 1:25000.

Молибдено-фосфорная аислота также давала осадокъ въ растворахъ при 1:25000.

Двойная соль іодистаго калія и іодистаго висмута давала обильный осадокъ при 1:10000 и слабый осадокъ даже при разведеніи 1:25000.

Двойная соль іодистаго калія и іодистой ртути производила, при 1:5000 осадокъ, при 1:10000—незначительную опалесценцію.

[1]) При продолжительномъ кипяченіи, солянокислый растворъ становится орѣховобурымъ, такъ что смѣшеніе съ кератриномъ невозможно.

[2]) Порція физостигмина, растворенная въ разведенной сѣрной кислотѣ, даетъ при нагрѣваніи на водяной банѣ и въ присутствіи избытка амміака, цѣлый рядъ цвѣтовъ, слѣдующихъ въ такомъ порядкѣ: красноватый, желтый, зеленый, синій. Превращенія эти должны быть считаемы, по Петти, весьма характеристичными.

Двойная соль іодистаго калія 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.

Двухромокислое кали, при разведеніи 1:250, даетъ слабый осадокъ, но послѣ продолжительнаго стоянія жидкость получаетъ кровяно-красное окрашиваніе.

Нашъ физостигминъ производилъ у собакъ въ дозахъ отъ 0,01 млгрм. явственное съуженіе зрачка; столь энергическаго дѣйствія, какое замѣчали Вэ и Левенъ [1]), по которымъ даже 0,0005 млгрм. ихъ эзерина производили съуженіе 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 *хинидиномъ*, *цинхониномъ*, *атропиномъ*, *іосціаминомъ*, *аконитиномъ*. Отдѣленіе отъ двухъ первыхъ алкалоидовъ можетъ быть произведено осажденіемъ ихъ изъ кислаго водпаго раствора посредствомъ амміяка. 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. 1194. 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 небезполезно сказать нѣсколько словъ о свойствахъ находящагося въ этомъ растеніи алкалоиднаго яда *цитизина*. Относительно дѣйствія этого алкалоида я ссылаюсь на токсикологическія изслѣдованія Марме и на обнародованную казуистику отравленій цитизиномъ.

Pharm. Journ. a. Trans., 1868 (Febr.), стр. 395 (отравленіе посредствомъ коры). *Гинкельдейнъ* въ Deutsche Klinik, 1873, стр. 252, n° 27. Химическія свойства цитизина въ особенности изучены *А. Гуземанномъ* 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 основаніе, весьма легко растворимое въ водѣ и алкоголѣ и трудно растворимое въ эѳирѣ, бензинѣ и хлороформѣ. Хлористая платина даетъ двойное соединеніе, не очень трудно растворимое въ водѣ; хлористое золото осаждаетъ алкалоидъ изъ разведенныхъ растворовъ. Сулема и двухромокислое кали не осаждаютъ его даже изъ концентрированныхъ растворовъ. Двойная соль іодистаго калія и іодистой ртути даетъ въ растворахъ крѣпостью до 1:7000 бѣлый, постепенно кристаллизующійся осадокъ; двойная соль іодистаго калія и іодистаго кадмія сразу выдѣляетъ кристаллическій осадокъ. Іодъ въ растворѣ іодистаго калія даетъ осадокъ изъ растворовъ, даже при 1:15000; тоже самое производитъ и бромовая вода. Молибденофосфорная кислота даетъ муть даже при 1:30000; дубильная и пикриновая кислоты—при 1:300. Концентрированная сѣрная кислота даетъ безцвѣтный растворъ. Отъ прибавленія азотной кислоты появляется оранжевое окрашиваніе, отъ двухромокислаго кали—грязноватобурое. Взбалтываніемъ съ эѳиромъ, бензиномъ и хлороформомъ цитизинъ не можетъ быть извлекаемъ изъ водпаго раствора.

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 бо́льшею частію 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 основаній морфинъ находится во всѣхъ почти сортахъ опія въ значительномъ количествѣ,

[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. Относительно токсикологіи гидрококсаринна 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 нарцеинъ встрѣчаются въ количествѣ, едва превышающемъ 0,1%. Названные алкалоиды отчасти связаны въ опіѣ съ мекоповой 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 нерѣдко. И, дѣйствительно, случаи отравленія этимъ веществомъ встрѣчаются довольно часто, какъ это можно ожидать уже a priori при знакомствѣ публики съ ядовитыми свойствами опія. Въ подобныхъ случаяхъ часто становится затруднительнымъ опредѣлить, дѣйствительно ли опій былъ введенъ съ цѣлію отравленія, или же онъ попалъ въ изслѣдуемый объэктъ, 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, находящіяся въ бо́льшихъ 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 *нарцеинъ*.

§ 229. *Дѣйствіе* опія на животный организмъ бо́льшею 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 наркотину [2]).

Изъ явленій, указывающихъ на отравленіе морфіемъ (или опіемъ) должно назвать являющееся въ началѣ возбужденіе, переходящее вскорѣ въ разслабленіе и затѣмъ въ смерть, происходя-

[1]) Въ нѣкоторыхъ анализахъ приводится бо́льшее 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 *Фалька* напечатаны въ Deutsche Klinik, 1870 и 1871.

щую бо́льшею частью отъ асфиксіи или апоплексіи. Въ связи съ названнымъ родомъ смерти при вскрытіи замѣчается сильная гиперэмія 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 мочею, 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 мочею, и мои опыты подтвердили сообщенныя имъ данныя [1]). Такъ какъ морфинъ есть одно изъ растительныхъ основаній, отличающихся наибольшей наклонностью 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 богатые ею органы, но отъ послѣднихъ (за исключеніемъ печени) едва ли можно ожидать чего-либо бо́льшаго, кромѣ количества морфина, соотвѣтствующаго 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 и о старшной литературѣ въ Beitr. z. ger. Chem., стр. 129.

[2]) См. Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 5, стр. 457.

[3]) *Кауцманнъ*, Beitr. z. gerichtl. chem. Nachweis des Morphins und Narkotins, Диссерт., Дерптъ, 1866. *Шмеманнъ*, Beitr. z. gerichtl. chem. Nachweis des Kodeins, Thebaïns, Papaverins und Narceïns, Диссерт., Дерптъ, 1870.

Эти опыты показываютъ, что *наркотинъ* отчасти тоже скоро переходитъ въ кровь и снова выдѣляется съ мочею. Доказано также, что онъ можетъ быть находимъ въ печени и селезенкѣ, а также въ желудкѣ и кишечномъ каналѣ (44 часа спустя послѣ введенія въ организмъ). Точно также и при отравленіи опіемъ изъ названныхъ органовъ, кромѣ морфина, можетъ быть выдѣленъ и наркотинъ.

Кодеинъ, послѣ введенія черезъ ротъ, былъ находимъ въ тѣхъ-же органахъ, какъ морфинъ и наркотинъ; послѣ подкожнаго впрыскиванія онъ находился въ крови, мозгу и печени. При несмертельномъ теченіи отравленія кодеинъ бо́льшею частью выдѣляется съ мочею.

Тебаинъ далъ такіе-же результаты; только съ мочею выдѣлялись гораздо меньшія его количества, вѣроятно, потому что этотъ весьма непостоянный алкалоидъ разлагается въ крови.

Папаверинъ, при введеніи 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 находимъ 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 дѣйствію ничѣмъ въ особенности не отличается. Та составная часть его, которая даетъ реакцію съ сѣрной кислотой, можетъ быть изолируема вмѣстѣ съ папаверином изъ желудка, печени и крови.

Нарцеинъ, 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 выдѣлить. По видимому, онъ снова выдѣляется изъ крови преимущественно съ мочею и желчью.

Кодеинъ, тебаинъ, папаверинъ и нарцеинъ 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 эѳирѣ. Если, далѣе, морфинъ будетъ выдѣленъ изъ своей соли ѣдкимъ кали, ѣдкимъ натромъ или амміякомъ, то полный переходъ въ эѳиръ части его, растворенной въ избыткѣ осаждающаго средства, становится затруднительнымъ. Наконецъ, еслибы даже аморфный морфинъ и перешелъ въ эѳирный растворъ, то изъ послѣдняго бо́льшая 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 эѳира вездѣ употреблялся уксусный эѳиръ, но и при этомъ,—по крайней мѣрѣ, если жидкость сдѣлана щелочною, мы едва ли получимъ половину имѣющагося алкалоида, во 1-хъ потому, что уксусный эѳиръ довольно легко растворяется въ водѣ, а во 2-хъ, и въ особенности потому, что амміякъ задерживаетъ часть морфина въ водѣ. Результатъ получается нѣсколько лучшій, если для освобожденія морфина вмѣсто амміяка употреблять магнезію.

Въ петролевый эѳиръ 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 амміяка. Взбалтываніе повторяютъ нѣсколько разъ съ новыми порціями амиловаго алкоголя. При выпариваніи смѣшанныхъ растворовъ въ амиловомъ алкоголѣ морфинъ остается бо́льшею частію въ аморфномъ состояніи. При этомъ нельзя опасаться потери отъ улетучиванія.

Если желаемъ открыть морфинъ въ мочѣ или въ желчи, то должно извлечь нѣсколько разъ кислую водную вытяжку амиловымъ алкоголемъ, чтобы удалить мочевину и желчныя кислоты. Если этого не сдѣлано, то онѣ переходятъ въ амиловый алкоголь даже изъ амміячнаго 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 амміякомъ и быстро взболтать, то морфинъ можетъ быть полученъ съ небольшой примѣсью нарцеина. Сухой остатокъ обработывается 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 вполнѣ удаются. О способѣ Саломо́на 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 опія, 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 нерастворенным. 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, которыя должны бы находиться при отравленіи опіумомъ, не удается изолировать нѣкоторыхъ изъ этихъ алкалоидовъ.

§ 235. Морфинъ образуетъ длинные, лишенные всякаго запаха, призматическіе кристаллы ромбической системы [1]), которые постоянны на воздухѣ, при нагрѣваніи, приблизительно, до 108° становятся мутными и непрозрачными, а при 120° теряютъ 5,95% кристаллизаціонной 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 влѣво $(\alpha)_r = 89{,}8°$ (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 Дюфло 20 чч.), а при температурѣ кипѣнія 30 чч. (по Дюфло 13,3 чч.). Въ эѳирѣ онъ трудно растворимъ и притомъ въ кристалли-

[1]) Иногда растворе́ніемъ выдѣленнаго изъ органовъ морфина и осажденіемъ амміякомъ удается возстановить эти кристаллы. См. Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 126.

ческомъ видѣ почти втрое труднѣе, чѣмъ въ свѣжеосажденномъ и аморфномъ состояніи. Эѳиръ, содержащій воду, почти совсѣмъ не растворяетъ морфина; содержащій алкоголь растворяетъ его легче, чѣмъ чистый эѳиръ. Уксусный эѳиръ растворяетъ его гораздо лучше, чѣмъ обыкновенный (0,213%). Хлороформа требуется, по Шлимперту, 60 чч. (по Петтенкоферу 175). Въ бензолѣ морфинъ почти нерастворимъ. Горячее сивушное масло растворяетъ его легко въ томъ только случаѣ, если онъ находится въ аморфномъ видоизмѣненіи. Холодный амиловый алкоголь растворяетъ 0,260%; при выпариваніи этого раствора, равно какъ и раствора въ хлороформѣ, морфинъ остается аморфнымъ. Разведенныя кислоты легко растворяютъ морфинъ. Растворы даютъ бо́льшею частью хорошо кристаллизованныя соли; онѣ разлагаются амміакомъ, гидратами щелочей, гидратами барита и извести и магнезіей; морфій выдѣляется въ началѣ аморфнымъ и затѣмъ кристаллизуется. Однако, всѣ названныя осаждающія средства, за исключеніемъ магнезіи, если употребляются въ избыткѣ, снова растворяютъ часть или весь выдѣлившійся алкалоидъ. Растворъ морфина въ ѣдкомъ амміакѣ осаждаетъ кристаллическій морфинъ по мѣрѣ того, какъ испаряется избытокъ амміяка (или при нагрѣваніи). Осажденіе часто бываетъ неполнымъ, такъ какъ нѣкоторыя постороннія вещества могутъ удерживать морфинъ въ растворѣ. Точно также растворы въ гидратахъ кали и натра, а также въ баритовой и известковой водѣ выдѣляютъ часть или весь алкалоидъ, если пропускать углекислоту или прибавлять нѣкоторое количество хлористаго аммонія. Свѣжепрокаленный костный уголь извлекаетъ морфинъ изъ кислыхъ и спиртныхъ 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 Фрёде. Первая реакція удается еще при 0,00001 грм. морфина, послѣдняя даже при 0,000005 грм. Коффеинъ, стрихнинъ и другія примѣси не нарушаютъ обѣихъ реакцій [2]). Заслуживаютъ 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 амміяка 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 амміяка, 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

---

[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 нѣкоторыя составныя части *гвоздики* 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 эѳиромъ извлекается летучее масло, тогда какъ бензиномъ и въ особенности амиловымъ алкоголемъ извлекается кариофиллинъ, который, дѣйствительно, относится къ упомянутымъ реактивамъ также, какъ морфинъ. Поэтому смѣшеніе съ этимъ алкалоидомъ избѣгается уже тѣмъ, что кариофиллинъ можетъ быть извлеченъ изъ *кислаго* раствора. Тоже самое относится и къ испанскому перцу.

И здѣсь изъ кислаго воднаго раствора въ бензинъ, хлороформъ и амиловый алкоголь переходитъ вещество, которое также, какъ морфинъ, даетъ реакцію Гуземанна. Въ сѣрной кислотѣ и реактивѣ Фрёде вещество это растворяется съ бурымъ окрашиваніемъ, переходящимъ позднѣе въ вишневокрасное. Слѣдовательно, и здѣсь есть средство для различія. Амміачныя вытяжки испанскаго перца отдаютъ, кромѣ того, въ петролевый эѳиръ алкалоидъ, сходный съ коніиномъ (§ 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 приготовляютъ 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 помощію 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 амміяка 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 возстановляется уже на холоду растворомъ морфина при разведеніи не болѣе, какъ 1: 1000. Красная кровяная соль также постепенно возстановляется.

5) Роданистый калій 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 калія и іодистаго висмута замѣтный осадокъ,

съ хлористымъ золотомъ—слабую муть,

съ іодомъ въ растворѣ іодистаго калія—явственный осадокъ,

съ бромомъ въ растворѣ бромистаго калія—также явственный осадокъ.

0,2 куб. сант. раствора, крѣпостью 1:1000, даютъ:

съ вольфрамово-фосфорной кислотой явственную муть,

съ двойной солью іодистаго калія и іодистой ртути обильный осадокъ, остающійся аморфнымъ,

съ двойной солью іодистаго калія и іодистаго кадмія, въ теченіи двухъ часовъ,—кристаллическій осадокъ,

съ дубильной кислотой—слабую мутъ,

съ азотно-кислымъ серебромъ черезъ 15 минутъ—незначительное возстановленіе.

[1]) Вмѣсто 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,

двухромокислое кали—едва замѣтную муть,

пикриновая кислота—обильный осадокъ.

При послѣдней концентраціи роданистый калій и желтая кровяная соль не даютъ еще никакихъ осадковъ.

Кауцманнъ нѣсколько разъ могъ выдѣлить изъ каловыхъ массъ кошекъ, отравленныхъ морфиномъ, алкалоидъ, который дѣйствуетъ на реактивъ Фрёде также, какъ морфинъ, но и отъ 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 петролевымъ эѳиромъ, бензиномъ амиловымъ алкоголемъ или хлороформомъ, можетъ быть выдѣленъ алкалоидъ, который растворяется, какъ въ одной сѣрной кислотѣ, такъ и въ реактивѣ Фрёде, съ великолѣпнымъ фіолетово-синимъ окрашиваніемъ. Алкалоидъ этотъ осаждается, даже и при значительномъ разведеніи, двойной солью іодистаго калія и іодистаго висмута, хлористымъ золотомъ, хлористой платиной, растворомъ іода и молибденофосфорной кислотой; онъ существенно отличается отъ хелидонина и сангвинарина. Хелидонинъ получаетъ 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 нагрѣваніи морфина со смѣсью изъ двухъ чч. сѣрной кислоты и 1 ч. воды до 150°, образуется сульфоморфинъ, который, по охлажденіи, можетъ быть выдѣленъ амміякомъ и обнаруживается взбалтываніемъ съ хлороформомъ, получающимъ красный цвѣтъ. Надлеръ считаетъ предѣломъ чувствительности для этой реакціи 0,25 милгрм. Коніинъ 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 сѣрной 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 примѣсь къ нему морфія. Осадокъ чистаго хинина растворяется въ калійномъ 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 эѳиромъ долженъ быть выдѣленъ *пиперинъ*, съ *бензиномъ*—*кофеинъ*, съ амиловымъ алкоголемъ - *теобромінъ*. Обработывая водную жидкость, пересыщенную амміякомъ, петролевымъ эѳиромъ и бензиномъ, удаляемъ *стрихнинъ*, *бруцинъ*, *хининъ*, *эметинъ*, *вератринъ*; при обработкѣ бензиномъ удаляются *хинидинъ*, *цинхонинъ*, *атропинъ*, *гіосціаминъ*, *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 морфинъ по способу Эрдмана-Узляра вмѣстѣ съ *стрихниномъ и атропиномъ*, то оба послѣдніе алкалоида могли бы быть удалены изъ сухаго остатка посредствомъ бензина или хлороформа.

[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.

§ 237. Наркотинъ образуетъ безцвѣтные кристаллы, бо́льшею частью ромбическія призмы [1]). 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, позднѣе становится бурымъ, а наконецъ, чернымъ. Свободный отъ кислоты алкалоидъ растворяется приблизительно въ 25000 чч. холодной воды (20° Ц.) и въ 7000 чч. кипящей воды; осажденный амміякомъ 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 эѳира, 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 эѳира. 100 чч. амиловаго алкоголя растворяютъ 0,325 чч. наркотина, 100 чч. бензина, 4,614 чч. Въ петролевомъ эѳирѣ онъ растворяется во всякомъ случаѣ столь трудно, что изъ щелочной жидкости этотъ эѳиръ почти ничего не извлекаетъ. Нейтральные растворы наркотина вращаютъ плоскость поляризаціи влѣво $(\alpha)r = 130{,}6°(151{,}4°)$; кислые растворы вращаютъ плоскость поляризаціи вправо. Разведенныя кислоты, за исключеніемъ уксусной кислоты вышеозначенной концентраціи, растворяютъ наркотинъ довольно легко; происходящіе при этомъ соли отличаются малымъ постоянствомъ. Амміякъ, гидраты и углекислыя соли щелочей осаждаютъ наркотинъ изъ растворовъ; осадокъ весьма трудно растворимъ въ избыткѣ осаждающаго средства. Особенной наклонности къ образованію углекислой соли онъ не обнаруживаетъ и даже на холоду осаждается отъ кислыхъ углекислыхъ щелочей. *При взбалтываніи кислаго раствора съ хлороформомъ, часть наркотина (слѣды) переходитъ въ названную жидкость.*

Къ *наиболѣе характеристическимъ реакціямъ*, даваемымъ наркотиномъ, принадлежитъ въ особенности предложенное Гуземанномъ 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 амміякомъ.

вое окрашиваніе. При болѣе сильномъ нагрѣваніи (около 200°) жидкость окрашивается даже безъ азотной кислоты въ темный фіолетово-красный цвѣтъ. То обстоятельство, что такое окрашиваніе 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 окрашиваніе, которое замѣтно даже при 0,1 млмгрм. Сѣрная кислота и бромъ, употребленные такимъ-же образомъ, даютъ при 0,1—0,5 млмгрм. только бурыя полоски. Если оставить растворъ наркотина съ возможно чистой сѣрной кислотой стоять на холоду въ теченіи 24 часовъ, то даже 0,1 млмгрм. даетъ еще красноватый растворъ, дѣлающійся отъ азотной кислоты только немного темнѣе. Свойственно ли красное окрашиваніе собственно наркотину или оно должно быть приписано примѣси лауданина, это остается невыясненнымъ.

Реактивъ Фрёде даетъ, какъ извѣстно, зеленый растворъ. Если же, приготовляя реактивъ, взять бо́льшее количество молибденокислаго натра, около 1 сантграм. на 1 куб. сант. сѣрной кислоты, то это зеленое окрашиваніе переходитъ вскорѣ въ великолѣпное вишнево-красное, замѣтное даже при 0,1 млмгрм. Реакція хлорной воды на наркотинъ (зеленоватое окрашиваніе, переходящее отъ прибавленія амміяка 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) Роданистый калій выдѣляетъ изъ раствора названной соли (1 : 200) совершенно аморфный осадокъ (отличіе отъ морфина).

3) Галлусовая кислота не даетъ осадка; полуторнохлористое желѣзо не даетъ синяго окрашиванія; іодноватая и іодная кислоты не возстановляются наркотиномъ.

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 калія и іодистаго кадмія едва замѣтный осадокъ,

двойная соль іодистаго кадмія и іодистой ртути и бромъ въ растворѣ бромистаго калія—явственный осадокъ,

іодистый калій—обильный осадокъ,

Въ томъ-же количествѣ раствора, крѣпостью 1 : 4000, производятъ:

молибдено-фосфорная кислота и двойная соль іодистаго калія и іодистаго висмута—явственные осадки,

хлористое золото, дубильная и пикриновая кислоты — незначительную муть.

При 1 : 400 хлористая платина даетъ обильный осадокъ, двухромокислое кали—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 млмгр. наркотина. Будучи изолированъ вмѣстѣ съ *стрихнином*ъ, *бруцином*ъ, *вератрином*ъ *и эметином*ъ, онъ отдѣляется отъ нихъ помощію различнаго отношенія къ петролевому эѳиру, а также на основаніи различнаго отношенія водныхъ растворовъ къ кислымъ углекислымъ щелочамъ, чтодаетъ возможность также отдѣлить его отъ *атропина, гіосціамина и физостигмина*.

Если *наркотинъ* полученъ вмѣстѣ съ *морфином*ъ по способу Эрдмана-Узляра, то онъ можетъ быть переведенъ въ растворъ посредствомъ эѳира или хлороформа.

§ 239. Кодеинъ кристаллизуется изъ эѳирныхъ растворовъ въ безцвѣтныхъ кристаллахъ, не содержитъ воды. Изъ растворовъ его солей онъ выдѣляется болѣе сильными основаніями въ видѣ кристалловъ, содержащихъ воду. Послѣдніе при 100° содержатъ 5,6% кристаллизаціонной 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 $[(\alpha)r=118,2°]$. Кислоты не производятъ въ немъ замѣтныхъ измѣненій. Спиртъ и эѳиръ легко растворяютъ кодеинъ; 100 чч. амиловаго алкоголя растворяютъ 15,68 чч. кодеина.

100 чч. бензина — 9,6 чч. Петролевый эѳиръ 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 бензинѣ, амиловомъ алкоголѣ и хлороформѣ, кодеинъ получается въ видѣ красивыхъ кристалловъ. Разведенныя кислоты также растворяютъ его и большею частью даютъ хорошо кристаллизующіяся соли; изъ растворовъ послѣднихъ амміякъ, особенно взятый въ избыткѣ, не даетъ осадка; ѣдкое кали не вполнѣ выдѣляетъ его; кислыя углекислыя щелочи не даютъ осадковъ на холоду.

И для кодеина должно въ особенности имѣть въ виду описанныя уже выше отношенія къ сѣрной кислотѣ, Эрдмановскому реактиву (синее окрашиваніе, появляющееся по прошествіи нѣкотораго времени—при употребленіи 0,5 млмгрм. въ теченіи 72 часовъ) и азотной кислотѣ. Важно также отношеніе къ реактиву Фрёде, въ которомъ кодеинъ растворяется сначала съ грязновато-зеленымъ окрашиваніемъ, которое чрезъ нѣкоторое время переходитъ въ красивое индиго-синее Окрашиваніе это чище и наступаетъ быстрѣе, чѣмъ при употребленіи одной сѣрной кислоты; оно слегка замѣтно еще при 0,05 млмгрм. (объ отношеніяхъ къ двойной соли іодистаго калія и іодистаго цинка см. въ § 159. 6). Синее окрашиваніе растворовъ кодеина въ сѣрной кислотѣ слегка появляется еще въ теченіи 24 часовъ при 0,1 млмгрм. на 0,5 куб. сант. При нагрѣваніи, 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 нагрѣваніи раствора кодеина въ разведенной сѣрной кислотѣ (1 : 5); нерѣдко, однако, 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 млмгрм. окрашиваніе это явственно. При 0,05 и 0,01 млмгрм. только едва замѣтно.

Съ хлорной водой кодеинъ даетъ безцвѣтный растворъ, получающій отъ амміяка красивое красно-бурое окрашиваніе.

Пропусканіе газообразнаго ціана въ спиртный растворъ кодеина производитъ 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) Іодноватая кислота не возстановляется (отличіе отъ морфина).

2) Полуторнохлористое желѣзо не даетъ окрашиванія.

3) Двойная соль хлористаго натрія и хлористаго иридія не даетъ осадка (отличіе отъ наркотина).

4) Хлористый палладій даетъ желтый осадокъ, возстановляющійся при кипяченіи (при 1:250 онъ еще не появляется).

5) Въ алкогольномъ растворѣ желтая кровяная соль (по причинѣ трудной растворимости должна быть употребляема осторожно) даетъ безцвѣтный осадокъ, постепенно кристаллизующійся. Красная кровяная соль осаждаетъ кодеинъ, даже изъ воднаго раствора его солей, въ кристаллическомъ видѣ.

6) Родапистый калій постепенно осаждаетъ изъ холодныхъ растворовъ кристаллическій безцвѣтный осадокъ, который при подогрѣваніи растворяется, а на холоду снова выдѣляется.

О чувствительности главныхъ реактивовъ группы я могу сказать слѣдующее:

молибденофосфорная кислота дѣйствуетъ при разведеніи, не превышающемъ 1:50000.

Двойная соль іодистаго калія и іодистаго висмута даетъ еще явственную реакцію, равно какъ и іодъ въ растворѣ іодистаго калія.

Разведенный растворъ іода, имѣющій цвѣтъ мадеры, окрашиваетъ сухой кодеинъ (до 0,01 млгрм.) въ красно-фіолетовый цвѣтъ.

Двойная соль іодистаго калія и іодистой ртути давала съ 0,1 млгрм. (при 1:5000) явственную реакцію, съ 0,01 млгрм. (при 1:50000) очень слабую реакцію.

Двойная соль іодистаго калія и іодистаго кадмія давала съ 1 млгрм. (при 1:500) явственный бѣлый осадокъ, который по

прошествіи 2 часовъ становился кристаллическимъ; съ 0,5 млгрм. (при 1:1000) сначала не появлялось никакого осадка.

Двойная соль іодистаго калія и іодистаго цинка не дѣйствуетъ въ кислыхъ растворахъ при 1:1000.

Желѣзисто-ціанистый калій, даже при 1:1000, даетъ слабую реакцію.

Хлористое золото не давало при разведеніи 1:1000 никакой мути.

Сулема и двухромо-кислое кали не давали при 1:500 никакой мути.

Хлористая платина при 1:250 (2 млгрм.) давала едва замѣтную мутность.

Пикриновая кислота при той-же концентраціи дѣйствовала явственно.

7) Дубильная кислота даетъ осадокъ, даже при сильномъ разведеніи.

§ 240. *Кодеинъ* можетъ быть особенно легко отдѣленъ вмѣстѣ съ *хинидиномъ*, *цинхонином*ъ, *атропином*ъ, *гіосціамином*ъ, *акопитином*ъ, *физостимином*ъ *и наркотином*ъ. Отдѣленіе отъ *послѣдняго* можетъ быть легко произведено посредствомъ осажденія избыткомъ амміяка. При этомъ кодеинъ остается въ растворѣ, изъ котораго можетъ быть извлеченъ бензиномъ. Точно также кодеинъ можетъ быть изолированъ отъ хинидина и цинхонина. Смѣшеніе съ *атропином*ъ *и гіосціамином*ъ, а также съ *физостимином*ъ можетъ быть избѣгнуто на основаніи физіологическихъ дѣйствій этихъ алкалоидовъ; смѣшеніе съ *акопитином*ъ устраняется реакціей съ сѣрной кислотой. Указать способы отдѣленія отъ четырехъ только-что названныхъ алкалоидовъ я не считаю себя въ состояніи.

§ 241. *Тебаинъ*. Этотъ алкалоидъ имѣлъ для меня, послѣ того какъ я познакомился съ новѣйшей работой Гессе, особенный интересъ. Какъ доказываетъ Гессе, тебаинъ отличается большой наклонностью разлагаться въ соприкосновеніи съ разведенными или концентрированными кислотами. При дѣйствіи разведенной сѣрной кислоты изъ тебаина происходятъ, по Гессе, два соединенія: тебаицинъ и сѣрно-кислая соль тебаицина. Соотвѣтственные продукты доставляетъ разведенная соляная кислота уже при обыкновенной температурѣ въ теченіи 24 часовъ. О происшедшемъ разложеніи узнаютъ уже и по наступающему постепенно желтому окрашиванію раствора. Происшедшіе продукты разложенія не раздѣляютъ реакціи тебаина съ сѣрной кислотой. Отсюда возникаютъ слѣдующіе вопросы: 1) не подвергается ли тебаинъ и въ животномъ тѣлѣ такому-же быстрому разложенію; 2) не можетъ ли тебаинъ, заключающійся во рвотѣ или въ содержимомъ желудка, при химической обработкѣ, испытывать разложеніе и вслѣдствіе этого ускользать 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 организмѣ и вѣроятно, но всегда еще довольно значительныя количества его остаются неразложенными, такъ что ихъ можно открыть въ названныхъ выше органахъ.

Тебаинъ кристаллизуется въ бѣлыхъ квадратныхъ листочкахъ (изъ спирта получаются группы кристалловъ въ видѣ цвѣтной капусты). Онъ плавится при 130° (150°, по Кану) и снова затвердѣваетъ при 110°. Вода не растворяетъ его. Онъ растворимъ въ 10 чч. холоднаго спирта, а также въ эѳирѣ. 100 чч. бензина растворяютъ 5,27 чч.; 100 чч. амиловаго алкоголя — 1,67 ч. тебаина. Петролевый эѳиръ не извлекаетъ его ни изъ кислаго, ни изъ щелочнаго водная раствора; хлороформъ извлекаетъ съ трудомъ изъ обѣихъ жидкостей. При выпариваніи хлороформнаго раствора онъ остается въ аморфномъ видѣ. Растворъ тебаина въ алкоголѣ имѣетъ щелочную реакцію. Разведенныя кислоты легко растворяютъ тебаинъ, который осаждается изъ растворовъ амміякомъ, гидратами щелочей, нейтральными и кислыми углекислыми щелочами, даже на холоду.

Чувствительность нѣкоторыхъ реактивовъ на тебаинъ 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 признано крайнимъ предѣломъ чувствительности этого реактива.

Двойныя соли іодистаго калія съ іодистымъ висмутомъ или іодистой ртутью представляютъ сходныя отношенія.

Двойная соль іодистаго калія 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 калія и іодистаго цинка и пикриновая кислота даютъ осадки даже при 1 млгрм. (1 : 500).

Іодъ въ растворѣ іодистаго калія дѣйствуетъ при 0,05 млгрм. (1 : 10000) весьма рѣзко, при 0,01 млгрм. (1 : 50000) еще явственно.

Хлористая платина осаждаетъ 0,5 млгрм. (1 : 1000) и не осаждаетъ уже 0,1 млгрм. (1 : 5000).

Хлористое золото осаждаетъ 0,1 млгрм. (1 : 5000); 0,05 млгрм. (1 : 10000) есть крайній предѣлъ реакціи. Первоначально желтый осадокъ становится вскорѣ бурымъ. Сулема, даже въ растворѣ 1 : 250 не даетъ никакого осадка, а хлористый палладій—только едва замѣтный осадокъ.

Желѣзисто-ціанистый калій осаждаетъ 2 млгрм. (1 : 500), но осадокъ растворимъ въ избыткѣ сѣрнокислаго тебаина.

Гессе сообщаетъ, что кислый винокаменнокислый 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 млгрм. и при 0,5 куб. сант. кислоты. Растворъ 0,01 млгрм. 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 Фрёде, и здѣсь въ смѣсяхъ тебаина и кодеина, даже при 1 : 5 и 1 : 10, преобладаетъ реакція перваго.

Къ хлорной водѣ и амміяку тебаинъ относится также, какъ и кодеинъ.

Въ нѣкоторыхъ случаяхъ удается получить тебаинъ въ кристаллахъ. Особенные опыты со спиртнымъ растворомъ показали, что при свободномъ выпариваніи этого раствора на воздухѣ, даже 0,01 млмгрм., тебаинъ выдѣляется въ видѣ микроскопическихъ кристалловъ: получаются жирно блестящія квадратныя иглы, соединенныя пучками.

§ 242. *Папаверинъ.* Упомянутыя уже изслѣдованія Гессе показываютъ, что до сихъ поръ этотъ алкалоидъ не получался еще въ чистомъ видѣ, и что описанная мною и другими реакція продажнаго 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 нагрѣваніи окрашивается слегка и только при продолжительномъ нагрѣваніи - въ темный фіолетовый цвѣтъ. Мнѣ 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, синѣющій отъ сѣрной кислоты:*
Петролевый эѳиръ не извлекаетъ ничего.	Также ничего не извлекаетъ.
Бензинъ дѣйствуетъ также, какъ и петролевый эѳиръ.	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, синѣющаго отъ сѣрной кислоты.

Амміачный растворъ

Чистаго алкалоида:	*Алкалоида, синѣющаго отъ сѣрной кислоты:*
Петролевый эѳиръ ничего не извлекаетъ.	Слѣды.
Бензинъ извлекаетъ слѣды.	
Амиловый алкоголь легко извлекаетъ алкалоидъ.	Извлекаютъ въ обильномъ количествѣ синѣющій 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 калія и іодистаго висмута слабо дѣйствуетъ при 0,05 млгрм. (1 : 10000).	Слабо дѣйствуетъ при 0,01 млгрм. (1 : 50000).
Двойная соль іодистаго калія и іодистаго кадмія дѣйствуетъ еще явственно при 0,5 млгрм. (1 : 1000).	Также; осадокъ вскорѣ становится кристаллическимъ.
Двойная соль іодистаго калія и іодистой ртути дѣйствуетъ, какъ предъидущая.	Также.
Іодъ въ растворѣ іодистаго калія даетъ еще обильный осадокъ при 0,01 млгрм. (1 : 50000).	Также.
Іодная вода даетъ при смачиваніи 0,01 млгрм. темнокрасное окрашиваніе, переходящее временно въ кирпичнокрасное, затѣмъ снова дѣлающееся темнокраснымъ.	Также.
Хлористое золото явственно дѣйствуетъ при 0,1 млгрм. (1 : 5000).	Также.
Дубильная кислота осаждаетъ еще 0,1 млгрм. (1 : 5000).	Также.
Хлористая платина не осаждаетъ даже 1 млгрм. (1 : 500).	Осаждаетъ еще 0,5 млгрм. (1 : 1000).
Сулема.	Не осаждаетъ даже 1 млгрм. (1 : 500).
Двойная соль іодистаго калія и іодистаго цинка.	Даетъ еще осадокъ при 0,05 млгрм. (1 : 10000).
Желѣзистоціанистый калій.	Слабо осаждаетъ 0,5 млгрм. (1 : 1000).
Пикриновая кислота.	Даетъ аморфный осадокъ при 1 млгрм. (1 : 500).
Двухромокислое кали.	Даетъ обильный осадокъ при 0,5 млгрм. Осадокъ черезъ 24 часа становится кристаллическимъ. Хромокислая соль при обливаніи сѣрной кислотой тотчасъ-же становится бурой (отличіе отъ стрихнина).
Сѣрная кислота окрашивается при нагрѣваніи въ присутствіи 0,5 млгрм. въ явственно выраженный синій цвѣтъ; при 0,01 млгрм. окрашиванія не происходитъ.	Сразу окрашивается при 0,1 млгрм. на холоду въ синій цвѣтъ; при 0,05 млгрм. окрашиванія не происходитъ. Окрашиваніе первой порціи исчезаетъ по прошествіи 24 часовъ.
Двойной гидратъ сѣрной кислоты даетъ съ 2 млгрм. безцвѣтный растворъ, который при нагрѣваніи окрашивается красивымъ синефіолетовымъ цвѣтомъ; тоже самое происходитъ и съ разведенной сѣрной кислотой (1 : 5).	
Реактивъ Фрёде даетъ тотчасъ-же при 0,5 и даже 0,1 млгрм. зеленый растворъ, при нагрѣваніи котораго быстро появляется сначала синее, затѣмъ фіолетовое и, наконецъ, красивое вишневокрасное окрашиваніе. Тоже самое происходитъ и при продолжительномъ стояніи съ названнымъ реактивомъ. При 0,05 и 0,01 млгрм. реакція выражена слабо.	Относится также, какъ и къ чистой сѣрной кислотѣ.
Сѣрная кислота съ азотной окрашивается даже при 0,01 млгрм.	

Отъ прибавленія хлорной воды оба сорта папаверина даютъ муть, становятся зеленоватыми, а послѣ прибавленія амміяка—

темнокраснобурыми, а чрезъ болѣе продолжительное время почти чернобурыми.

Въ смѣсяхъ кодеина съ чистымъ и нечистымъ папавериномъ, если смѣси эти взяты въ отношеніяхъ 1 : 1, 1 : 5, 1 : 10, при дѣйствіи реактива Фрёде преобладаетъ реакція папаверина; и самое бо̀льшее, что синій цвѣтъ появляется нѣсколько позже. Въ смѣсяхъ кодеина съ чистымъ папавериномъ въ отношеніяхъ 5 : 1 и 10 : 1 преобладаетъ кодеинъ, тогда какъ въ такихъ-же смѣсяхъ съ нечистымъ препаратомъ послѣдній, не смотря на незначительность своего количества, обусловливаетъ быстрое появленіе синяго окрашиванія съ сѣрной кислотой. При смѣшеніи тебаина и чистаго папаверина въ отношеніяхъ 1 : 1—1 : 10 относительно сѣрной кислоты преобладаетъ реакція папаверина; въ смѣсяхъ 5 : 1 и 10 : 1 преобладаетъ реакція тебаина. При нечистомъ папаверинѣ въ смѣсяхъ съ тебаиномъ въ отношеніяхъ 1 : 10, 1 : 5, 1 : 1 преобладаетъ реакція съ сѣрной кислотой, свойственная тебаину, тогда какъ при 1 ч. тебаина 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 Фрёде 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 кислая виннокаменнокислая соль легко растворима.

Если растворить 0,5 млгрм. чистаго алкалоида въ спиртѣ, то при выпариваніи раствора онъ остается частію аморфнымъ, частію кристаллизованнымъ въ ромбическихъ табличкахъ. Нечистый препаратъ узнается даже въ количествѣ 0,01 млгрм. въ видѣ волосообразныхъ иглъ.

§ 242. Папаверинъ почти нерастворимъ въ водѣ; соли его бо̀льшею частію также трудно растворимы. Холодный спиртъ и эѳиръ растворяютъ его довольно трудно; кипящій спиртъ растворяетъ такъ много, что жидкость при охлажденіи затвердѣваетъ. Бензинъ растворяетъ довольно трудно; 100 чч. амиловаго алкоголя растворяютъ 1,3 ч. папаверина. Петролевый эѳиръ растворяетъ его при нагрѣваніи и выдѣляетъ при охлажденіи раствора въ кри-

сталлическомъ 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 окрашиваетъ въ синій цвѣтъ красный лакмусъ и имѣетъ большую наклонность поглощать амміякъ. Амміякъ, ѣдкое кали, нейтральный и кислый углекислый натръ осаждаютъ папаверинъ изъ растворовъ.

Если желаютъ изслѣдовать объэктъ прямо на папаверинъ, то лучше всего обработывать кислыя водныя вытяжки бензиномъ и затѣмъ взбалтывать амміячный растворъ съ хлороформомъ. Особенно важны реакціи съ реактивомъ Фрёде и съ теплой сѣрной кислотой. Въ смѣсяхъ 100 куб. сант. мочи или молока съ 0,5 млгрм. папаверина можно было выдѣлить опредѣлимыя 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 бо́льшей, растворимости въ бензинѣ при обыкновенной температурѣ. Для отдѣленія отъ *атропина*, *гіосціамина*, *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*, *гіосціамина*, *аконитина*, *физостигмина*, *хинина* и *цинхонина*. Такое отношеніе могло бы дать поводъ къ смѣшенію съ *теоброминомъ*; изъ смѣси съ послѣднимъ теабаинъ можетъ быть извлеченъ посредствомъ бензина.

Если въ изслѣдуемыхъ объэктахъ 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 наркотиномъ осаждается амміякомъ, 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 можетъ привести къ цѣли. 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 Фрёде. При нагрѣваніи 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 Фрёде. 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 Фрёде наступаетъ при этомъ медленнѣе и менѣе красиво, такъ что даже при обработкѣ Фрёде вовсе не получается краснаго окрашиванія. Существенное различіе замѣчается въ отношеніи амміячнаго 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.

Лантапинъ Гессе и другіе алкалоиды не могутъ быть извлекаемы, напримѣръ, хлороформомъ изъ раствора, обработаннаго, ѣдкимъ кали, но извлекаются изъ амміячнаго раствора. Во всякомъ случаѣ можно попытаться послѣдовательнымъ взбалтываніемъ съ бензиномъ извлечь кодеинъ и затѣмъ посредствомъ хлороформа— папаверинъ.

Изъ амміячнаго раствора 0,01 грам. кодеина и папаверина, дѣйствительно, при извлеченіи бензиномъ получается алкалоидъ, реагирующій сходно съ кодеиномъ, а затѣмъ хлороформъ извле-

ваетъ папаверинъ, въ чемъ можно убѣдиться пробой съ хлорной водой и амміякомъ.

§ 244. Нарцеинъ образуетъ бо́льшею частію длинныя шелковисто-блестящія иглы кристалловъ, содержащихъ кристаллизаціонную воду. Онъ плавится при 145,2° 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. 80% (по Тр.)—спирта; гораздо легче въ кипящемъ спиртѣ; не растворяется въ эѳирѣ и, какъ уже сказано, не переходитъ изъ воднаго раствора въ бензинъ или петролевый эѳиръ. Амиловый алкоголь и хлороформъ извлекаютъ нарцеинъ, даже изъ кислаго раствора. Нарцеинъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво $(\alpha)_r = 66{,}7$.

Мы легко могли открыть нарцеинъ, 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 получаются удовлетворительные результаты.

При нагрѣваніи водной жидкости до тѣхъ поръ, пока выдѣляются амміячные пары, остатокъ выдѣляетъ въ воду вещество, получающее съ полуторнохлористымъ желѣзомъ красивый синій цвѣтъ.

Чувствительность реакціи нарцеина видна изъ слѣдующаго

Молибдено-фосфорная кислота даетъ явственную муть въ растворѣ 0,05 млграм. (1 : 10000). Крайнимъ предѣломъ реакціи служитъ разведеніе 1 : 50000.

Двойная соль іодистаго калія 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 калія и іодистаго висмута даетъ слабый осадокъ при 0,01 млграм. (1 : 50000).

Двойная соль іодистаго калія и іодистаго кадмія осаждаетъ 0,5 млграм. (1 : 1000), но здѣсь нельзя уже замѣтить наступленія кристаллизаціи. Двойная соль іодистаго калія и іодистаго цинка хорошо дѣйствуетъ еще при 0,5 млгрм. (1 : 1000), и слабо дѣйствуетъ при 0,1 млграм. (1 : 5000). Синее окрашиваніе 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 выдѣлившагося іода. Винклеръ [1]) и Пеллетье [2]) также давно уже показали, что незначительныя количества свободнаго іода окрашиваютъ нарцеинъ 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 окрашиваніе съ іодной водой можетъ быть явственно получено, даже при 0,01 млгрм., при смачиваніи алкалоида, высушеннаго на часовомъ стеклышкѣ, названнымъ реактивомъ.

Если къ раствору нарцеина, подкисленному сѣрной кислотой, или къ чистоводному раствору прибавить концентрированнаго раствора іода, то получается, какъ извѣстно, и при этомъ алкалоидѣ бурый осадокъ. 0,01 млгрм. (1 : 50000) даютъ еще замѣтный осадокъ. При 0,05 млгрм. (1 : 10000) можно еще доказать позднѣйшее выдѣленіе кристаллическаго іодистаго нарцеина.

Хлористое золото оказывало дѣйствіе еще при 0,1 млгрм. (1 : 5000).

Сулема и хлористый палладій не дѣйствовали уже при 0,5 млгрм. (1 : 1000).

Хлористая платина, Дубильная кислота, Двухромокислое кали } не даютъ осадка, даже при 1 млгрм. (1 : 500).

Желѣзисто-ціанистый калій, Роданистый калій } не даютъ осадка при 2 млгрм. (1 : 250).

Концентрированная сѣрная кислота давала съ 0,1 млгрм. сѣроватобурый растворъ, который, даже послѣ 24 часовъ, не становится кровяно-краснымъ. При 0,01 млгрм. реакція была слабая, но замѣтная. При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой нарцеинъ относится одинаково съ наркотиномъ. Реактивъ Фрёде даетъ зеленоватобурый растворъ, переходящій затѣмъ въ зеленый и позднѣе уступающій мѣсто кровянокрасному окраши-

[1]) Buchner's Rep. f. Pharm., т. 59, стр. 1.
[2]) Annal. de Chim. et de Phys., т. 50, стр. 252 и 262.

ванію, какъ и при сѣрной кислотѣ. Если нагрѣвать жидкость съ реактивомъ Фрёде, то уже чрезъ нѣсколько минутъ замѣчается вишнево-красное окрашиваніе. При значительномъ содержаніи нарцеина замѣчаютъ отъ реактива Фрёде, особенно если онъ содержитъ большое количество молибденово-кислаго натра (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 такія смѣси, извлекаемыя изъ органовъ животнаго хлороформомъ, бо́льшею частію бываютъ 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 калія и іодистаго цинка, то съ этими осадками (некристаллизующимися) я также получалъ синее окрашиваніе.

Хлорная вода и амміякъ даютъ съ нарцеиномъ такую-же реакцію, какъ и съ наркотиномъ.

Въ смѣсяхъ кодеина съ нарцеиномъ до 1 : 10 при употребленіи реактива Фрёде 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 Фрёде, какъ папаверинъ, но къ іодной водѣ даже при 1 : 10 относятся, какъ нарцеинъ. При смѣшиваніи нарцеина съ нечистымъ папаверином 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 разсмотрѣть вопросъ, какимъ образомъ онъ можетъ быть отдѣленъ отъ *берберина* и *курарина*. Можно, конечно, попытаться произвести

также отдѣленіе на основаніи осаждаемости двухъ послѣднихъ алкалоидовъ отъ сулемы. 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 сѣрной кислотой и хромокислымъ кали.

Я пытался получить реакціи отдѣльныхъ алкалоидовъ помощію послѣдовательнаго извлеченія изъ смѣсей небольшихъ количествъ наркотина (0,025 грам.), кодеина (0,025 грам.), нарцеина (0,025 грам.) и морфина (0,0187 грам.). Амміячный водный растворъ обработывался сначала бензиномъ (остатокъ отъ выпариванія вытяжки равнялся 0,0382 грам.), и затѣмъ по описанному уже выше способу производилось отдѣленіе наркотина и кодеина. Слѣдующая затѣмъ вытяжка съ амиловымъ алкоголемъ давала 0,0301 грам. остатка, который не синѣлъ отъ іодной воды и съ реактивомъ Фрёде сначала давалъ красивую реакцію морфина, а позднѣе реакцію нарцеина. Затѣмъ слѣдовало двукратное извлеченіе посредствомъ хлороформа. Въ остаткѣ отъ выпариванія обѣихъ вытяжекъ съ реактивомъ Фрёде 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 всё-таки вмѣстѣ съ нарцеиномъ.

§ 246. Въ заключеніе я долженъ указать на то, что Гессе удавалось находить во всѣхъ частяхъ papaver rhoeas L. алкалоидъ, который онъ называетъ *рёадиномъ* и присутствіе котораго онъ доказалъ также въ papaver somniferum L., особенно въ незрѣлыхъ плодахъ его и въ опіѣ. По его изслѣдованіямъ, этотъ рёадинъ представляетъ составную часть вещества, названнаго Меркомъ порфироксиномъ. Онъ характеризуется своимъ отно-

шеніемъ къ минеральнымъ кислотамъ. При нагрѣваніи, даже съ разведенными водными растворами этихъ кислотъ, рёадинъ разлагается и получаетъ яркое *кровяно-красное* окрашиваніе, которое остается замѣтнымъ даже при разведеніи 1 : 800000.

Рёадинъ почти нерастворимъ въ эѳирѣ, бензинѣ, хлороформѣ, алкоголѣ, а также и въ водѣ; разведенная уксусная кислота растворяетъ и разлагаетъ его. Растворъ, пересыщенный амміакомъ и взболтанный съ эѳиромъ, отдаетъ рёадинъ послѣднему. Алкалоидъ, по видимому, находится здѣсь въ аморфномъ состояніи и потому легче растворимъ въ эѳирѣ. Объ отличіи отъ вератрина см. въ § 222). Онъ осаждается двойной солью іодистаго калія и іодистой ртути, хлористой платиной и хлористымъ золотомъ [1]).

§ 247. Если желаютъ доказать, что отравленіе произведено именно опіемъ, то стараются изолировать еще *мекоповую кислоту* и *меконинъ* (см. § 593). Растворъ меконина, изслѣдованный мною, послѣ подкисленія сѣрной кислотой отчасти выдѣлялъ это вещество въ петролевый эѳиръ, 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 водяного раствора значительное количество меконина, который при выпариваніи 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 нагрѣваніи зеленоватаго раствора въ сѣрной кислотѣ или при осторожномъ сохраненіи краснаго раствора, послѣдній получаетъ красивый смарагдово-зеленый цвѣтъ, переходящій затѣмъ въ синій, фіолетовый и, наконецъ, снова въ красный. Хлороформъ и амиловый алкоголь также извлекаютъ меконинъ изъ кислаго раствора; однако, я совѣтую, если желательно получить чистую реакцію, употреблять 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 опіемъ:

1) Надлежащимъ образомъ приготовленная кислая водная жидкость должна быть дважды взбалтываема съ бензиномъ для

[1]) См. Annal. d. Ch. und Ph., т. 140, стр. 145, 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 амиловымъ алкоголемъ, а остатокъ отъ выпариванія этой вытяжки, промытой небольшимъ количествомъ воды, испытывается на меконовую кислоту.

3) Для удаленія остатковъ амиловаго алкоголя кислая водная жидкость взбалтывается съ петролевымъ эѳиромъ.

4) Снабженная амміякомъ водная жидкость обработывается 2 — 3 раза бензиномъ для изслѣдованія этихъ вытяжекъ на кодеинъ, наркотинъ и иногда тебаинъ.

5) Она обработывается хлороформомъ для извлеченія нарцеина и морфина и

6) амиловымъ алкоголемъ, извлекающимъ остатки морфина и нарцеина.

Я изслѣдовалъ такимъ образомъ (см. Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 167) *экстрактъ опія* и различныя *настойки опія* и получалъ при этомъ реакціи на меконинъ, нарцеинъ, кодеинъ, наркотинъ, тебаинъ и морфинъ. Tinctura opii benzoica давала при этомъ при взбалтываніи кислой жидкости съ петролевымъ эѳиромъ 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, кодеина и нарцеина, а Гессе, какъ уже сказано, нашелъ рёадинъ. Я изслѣдовалъ различные сорта маковыхъ головокъ, находящихся въ здѣшнихъ аптекахъ по способу, описанному въ § 161, и всегда получалъ реакціи на тебаинъ, кодеинъ и бо́льшею частью также на нарцеинъ. 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, *Мёрлэ*, N. Rep. f. Pharm., т. 2, стр. 462.

товленіе маковаго настоя, я 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. Майеровскаго раствора соотвѣтствуетъ, по Кубли, 0,01886 грана сухаго морфина (Майеръ принимаетъ 0,02 грана). 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 отфильтровать и замѣтить, происходитъ ли въ ней осадокъ отъ прибавленія новаго количества реактива.

Результатъ количественнаго опредѣленія *наркотина* посредствомъ Майеровскаго реактива менѣе зависитъ отъ концентраціи. 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 0,009595 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-

[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 конопли* съ приготовляемыми изъ нея препаратами (гашишъ, гунжа и т. д.). Изслѣдованія 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 опія. Г. П. Мазингъ, по моему предложенію, предпринялъ изслѣдованія по способамъ, описаннымъ въ § 161, травы lactucae virosae и хорошаго лактукарія, а также травы индѣйской конопли и купленнаго въ Александріи гашиша. Взбалтывая кислыя вытяжки съ петролевымъ эѳиромъ, бензиномъ, амиловымъ алкоголемъ и хлороформомъ, онъ ни изъ одного изъ четырехъ веществъ не могъ получить ничего, похожаго на алкалоидъ. Индѣйская конопля и гашишъ отдавали только изъ щелочнаго раствора въ амиловый алкоголь незначительные слѣды вещества, которое осаждалось изъ воднаго раствора двойной солью іодистаго калія и іодистаго висмута и очень не надолго окрашивалось реактивомъ Фрёде въ фіолетово-красный цвѣтъ. Съ морфиномъ вещество это едва-ли можетъ быть смѣшано, такъ какъ оно не даетъ остальныхъ его реакцій (напримѣръ, реакціи Гуземанна). Herba lactucae также отдавала только изъ щелочнаго раствора и только въ амиловый алкоголь какое-то вещество, которое осаждается двойной солью іодистаго калія и іодистаго висмута, но не окрашивается реактивомъ Фрёде. Изъ вытяжки лактукарія, сдѣланной щелочною, ни одна изъ четырехъ жидкостей не извлекла чего-либо подозрительнаго.

Наконецъ, должно сказать нѣсколько словъ и объ *апоморфинѣ*, употребляемомъ, какъ рвотное средство. Относительно дѣйствія его я сошлюсь на работы *Зиберта* (Unters. über d. phys. Wirk. des Apomorphins, Дерптъ, Дисс. 1871) и *Квеля* (Ueber d. phys. Wirk. d. Apomorphins, Halle, Дис., 1872); здѣсь же я укажу только на тѣ факты, которые могутъ имѣть значеніе при открытіи апоморфина въ частяхъ тѣла. Апоморфинъ не можетъ быть извлеченъ изъ сѣрнокислаго раствора петролевымъ эѳиромъ, бензиномъ и хлороформомъ, или же переходитъ въ послѣднюю жидкость только въ видѣ слѣдовъ. Отъ прибавленія къ водной жидкости амміака въ избыткѣ она мутится и принимаетъ грязно-фіолетовый цвѣтъ. При взбалтываніи затѣмъ съ петролевымъ эѳиромъ незначительное количество продукта разложенія переходитъ въ красноватый растворъ, получающій въ бензинѣ и хлороформѣ красивый малиново-красный цвѣтъ.

Извѣстно, впрочемъ, что апоморфинъ весьма непостоянен. Его первоначально безцвѣтные растворы получаютъ чрезъ короткое время зеленое окрашиваніе. По Квелю, такіе зеленые растворы сохраняютъ еще свое дѣйствіе. Въ растворахъ апоморфина, по Квелю, іодь въ растворѣ іодистаго калія даетъ кровяно-красный осадокъ, полухлористое олово, уксуснокислый цинкъ и роданистый калій бѣлые осадки, пикриновая кислота желтый осадокъ; при нагрѣваніи всѣ осадки снова растворяются. Хлористое золото даетъ пурпурово-красный осадокъ, дубильная кислота зеленовато-желтый, желтая кровяная соль красновато-желтый, переходящій при нагрѣваніи въ луковично-зеленый, красная кровяная соль бѣлый осадокъ, дѣлающійся вскорѣ фіолетово-чернымъ. Всѣ послѣдніе осадки не растворяются при подогрѣваніи. Кромѣ того, изъ изслѣдованій Матизена и Врайта мы знаемъ, что апоморфинъ окрашивается полуторнохлористымъ желѣзомъ въ темный аметистовый цвѣтъ, азотной кислотой въ кровянокрасный, сѣрной кислотой и двухромокислымъ 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 зеленѣетъ или чернѣетъ, и что двухромокислое кали выдѣляетъ изъ его растворовъ оранжево-желтый осадокъ, іодистый калій бѣлый осадокъ, дѣлающійся позднѣе зеленымъ, хлористая платина желтый и сулема бѣлый осадокъ. Осадки эти выдѣляются отчасти даже и изъ очень разведенныхъ растворовъ.

мѣ кубическихъ сантиметровъ, которую потребовали бы оба названные алкалоида, еслибы находились отдѣльно.

Дельфининъ.

§ 250. Дельфининъ—алкалоидъ *вшивыхъ сѣмянъ* (сѣмена staphidis agriae отъ delphinium staphisagria L.) принадлежитъ къ тѣмъ алкалоидамъ, которые извлекаются бензиномъ уже изъ кислаго воднаго раствора. Въ петролевый эѳиръ 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 бензинѣ, хлороформѣ и т. д. онъ остается аморфнымъ.

Амміякъ, ѣдкое и углекислое кали осаждаютъ дельфининъ изъ кислаго воднаго раствора, и осадки съ трудомъ растворяются въ избыткѣ. Кислый углекислый натръ отчасти осаждаетъ его уже на холоду и легко осаждаетъ при нагрѣваніи. Въ эѳирѣ дельфининъ легко растворимъ и при помощи его можетъ быть отдѣленъ отъ другаго алкалоида, находящагося во вшивыхъ сѣменахъ *стафизагрина*. 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 небольшаго количества воды получаетъ ярко-зеленый цвѣтъ.

Въ физіологическомъ отношеніи дельфининъ обнаруживаетъ нѣкоторое сходство съ вератриномъ и акониτиномъ. Случай отравленія имъ описанъ въ Zeitschrift des allgemeinen oesterreich. Apothekervereins, Jahrg. 7, стр. 195.

Никотинъ, коніинъ 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, описанные до сихъ

поръ 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. Коніинъ представляетъ главное дѣйствующее вещество *пятнистаго омѣга* (*conium maculatum L.*). Послѣдній 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 встрѣтиться 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]). Коніинъ былъ иногда причиной случайнаго отравленія вслѣдствіе того, что зелень омѣга 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 конгидрина, приготовляемаго изъ conium maculatum, и этилконіина, извѣстно, что въ качественномъ отношеніи оно сходно съ дѣйствіемъ коніина и метилконіина, только слабѣе послѣднихъ. См. Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 13. Метилконіинъ, какъ качественно, такъ и количественно дѣйствуетъ сходно съ коніиномъ. Послѣднее интересно для насъ въ томъ отношеніи, что Зибертъ нашелъ его въ сѣменахъ отъ lupinus 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 болиголовѣ* (cicuta virosa) не находится коніина. 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. *Шикуса* 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. 448.—О нахожденіи никотина въ легкихъ и печени одного нюхальщика см. *Морена*, Gaz. hebd., 1861, стр. 52. О хроническомъ отравленіи никотиномъ см. *Шоттена* въ Arch. f. path. Anat., т. 44, стр. 172, *Фоля* и *Эйленберга* въ Arch. f. Pharm., т. 197, стр. 130, *Гёйбеля* 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 головнаго мозга и дыхательныхъ мышцъ [1]); при *коніинѣ* же происходитъ, какъ кажется, параличъ периферическихъ первовъ, тогда какъ сердце продолжаетъ сокращаться еще много времени спустя послѣ смерти. При отравленіяхъ никотиномъ на стѣнкахъ желудка и кишечнаго канала замѣчаютъ иногда болѣе или менѣе сильныя воспалительныя явленія. Въ нѣкоторыхъ 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, коніинъ 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 бо́льшею частію только въ видѣ слѣдовъ. Въ легкихъ онъ былъ найденъ и, какъ кажется, отчасти выдѣляется чрезъ нихъ [3]). Врайтъ 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 наклонность 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 наклонность 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, *Трушарта*, Ein Beitr. z. Nikotinwirkung, Дис., Дерптъ., 1869 и *Крокера*, Ueber die Wirkungen des Nicotins, Дис., Берлинъ, 1868.

[2]) Объ измѣненіяхъ, которыя наблюдаемы были при отравленіи никотиномъ и коніиномъ Якубовичемъ на головномъ и спинномъ мозгахъ, см. его сочиненіе: Mittheilungen über die feinere Structur des Gehirn- und Rückenmarks, 1857, стр. 44, а также *Гуттманна*, Klin. Wochenschrift, 1866.

[3]) Beitr. z. gerichtl. Chem., стр. 1 и *Залевскаго*, Untersuchungen über das Coniin, Дисс., Дерптъ, 1869.

не могутъ быть примѣнены неизмѣненные способы: Стаса и Эрдмана-Узляра. Опасеніе потери нѣкоторой части алкалоида при выпариваніи бензина удерживаетъ меня также отъ предложенія употреблять безъ всякихъ измѣненій отдѣлительный способъ, описанный для стрихнина и другихъ алкалоидовъ. Конечно, точка кипѣнія бензина гораздо ниже точки кипѣнія амиловаго алкоголя, но и съ этою жидкостью можетъ испаряться 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 эѳиромъ, спеціально предложеннаго для атропина (§ 206); Рейхардъ призналъ пригоднымъ подобное-же видоизмѣненіе способа Эрдмана-Узляра для коніина [1]). Также хорошіе результаты получены мною и при употребленіи видоизмѣненнаго отдѣлительнаго способа съ бензиномъ, при чемъ алкалоидъ въ концѣ концовъ переводится въ эѳиръ. Однако-же, лучшій 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 амміячной жидкости возможно легко кипящимъ и неимѣющимъ никакого запаха петролевымъ эѳиромъ. 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 отдѣленномъ отъ жидкости петролевомъ эѳирѣ. Тогда можно надѣяться получить остатокъ алкалоида и при выпариваніи петролеваго эѳира *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 болиголова. Я долженъ отдать преимущество предложенному мною способу въ томъ отношеніи, что при немъ можетъ быть полученъ чистый эѳирный растворъ, въ которомъ, при правильномъ ходѣ работы, не содержится никакихъ слѣдовъ амилового алкоголя или бензина.

Для отдѣленія никотина и конiина предложенъ также способъ, основанный на перегонкѣ смѣси, въ которой предполагаются летучіе алкалоиды. Изслѣдуемое вещество смѣшивается съ водою въ жидкую кашицу, обрабатывается калійнымъ щелокомъ до сильно щелочной реакціи и перегоняется въ стеклянной ретортѣ, соединенной съ холодильникомъ. Сгущенный дестиллатъ обнаруживаетъ запахъ алкалоида, который при взбалтываніи съ эѳиромъ переходитъ въ послѣдній. При описаніи предварительныхъ пробъ, я обращалъ 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 эѳирѣ, петролевомъ эѳирѣ, хлороформѣ или бензинѣ, никотинъ или конiинъ остаются въ формѣ *маслянистаго* вещества, которое, особенно при нѣкоторомъ подогрѣваніи (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 бурые смолистые продукты. Съ парами воды и амиловаго алкоголя онъ улетучивается въ значительномъ количествѣ. При—10° еще не затвердѣваетъ. Онъ обладаетъ сильно щелочной реакціей и сильно вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. Онъ имѣетъ, особенно при легкомъ подогрѣваніи, сильный и противный запахъ табака и обладаетъ острымъ разъѣдающимъ вкусомъ. Изъ воздуха онъ воспринимаетъ воду, растворяется въ ней,—по видимому, во всѣхъ пропорціяхъ—и отчасти выдѣляется изъ такого раствора ѣдкимъ кали. Водный растворъ дѣйствуетъ въ нѣкоторыхъ отношеніяхъ сходно съ водянымъ амміякомъ. Спиртъ и эѳиръ растворяютъ никотинъ также во всѣхъ пропорціяхъ. При перегонкѣ спиртныхъ и эѳирныхъ растворовъ никотинъ въ началѣ не улетучивается. Разведенныя кислоты растворяютъ его легко. Растворы солей могутъ быть, при нѣкоторой осторожности, выпарены до небольшаго объема безъ большой потери никотина. Однако, при значительномъ избыткѣ кислоты происходитъ разложеніе соли никотина. Изъ солей никотинъ выдѣляется 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 эѳирѣ (растворимость въ алкоголѣ допускаетъ отдѣленіе отъ хлористаго аммонія). Щавелевокислый никотинъ также растворимъ въ алкоголѣ (щавелевокислый амміякъ нерастворимъ). При дѣйствіи свѣта никотинъ вскорѣ окрашивается въ желтый или бурый цвѣтъ, при чемъ становится густымъ и оставляетъ тогда, при выпариваніи, бурыя смолистыя вещества, отчасти нерастворимыя въ петролевомъ эѳирѣ.

Общіе реактивы группы дѣйствуютъ слѣдующимъ образомъ:

Кислый растворъ:
- съ двойной солью іодистаго калія и іодистаго висмута, при 1 : 40000, получается явственная муть;
- съ молибдено-фосфорной кислотой, при 1 : 40000,—очень слабая муть;

Нѣйтральный растворъ:
- съ двойной солью іодистаго калія и іодистой ртути при 1 : 15000 муть;
- 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 кровянокрасный или бурый цвѣтъ, продуктъ растворимъ въ алкоголѣ 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 алкоголѣ 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 Клецинскому, тотчасъ-же истлѣвать 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 конiина. Относительно реакцій съ хлоромъ, ціаномъ и хромовой кислотой я долженъ замѣ-

тить, что онѣ требуютъ слишкомъ много матеріяла. Реакціи съ хлористой платиной и галусовой кислотой не даютъ удовлетворительнаго результата даже въ растворахъ, крѣпостью 1 : 100. Пробы съ соляной кислотой я не наблюдалъ въ томъ видѣ, какъ она описывается. При осторожномъ нагрѣваніи никотина 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 охлажденолянному сокислому раствору, выпаренному до густоты сиропа, замѣчалось болѣе или менѣе явственное фіолетовое окрашиваніе, постепенно переходившее въ буроранжевое. Во всякомъ случаѣ и эта проба требовала довольно значительной траты матеріяла. Напротивъ, я вполнѣ удовлетворенъ реакціей Руссена. Въ эѳирномъ растворѣ никотина (1 : 100) отъ прибавленія одинаковаго объема эѳирнаго 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 вполнѣ выдѣлялись длинныя кристаллическія иглы. Въ растворѣ 0,08 грам. никотина въ 40 грм. эѳира, 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. Коніинъ есть также прозрачная, 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 коніинъ имѣетъ, по Шиффу, уд. в.=0,893—0,895. Искусственно приготовленный алкалоидъ, по видимому, нѣсколько легче растворимъ въ теплой водѣ и оптически недѣятеленъ, тогда какъ коніинъ, полученный изъ conium maculatum, вращаетъ плоскость поляризаціи вправо (α)j=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 нагрѣваніи мутнымъ (отличіе отъ никотина). Легко растворимъ въ спиртѣ. Концентрированный растворъ становится мутнымъ отъ прибавленія воды. Онъ очень легко растворяется также въ эѳирѣ, бензинѣ, амиловомъ алкоголѣ, хлороформѣ и петролевомъ эѳирѣ; труднѣе растворимъ въ сѣрнистомъ углеродѣ. Коніинъ свертываетъ бѣлокъ; никотинъ и твердые алкалоиды не обладаютъ этимъ свойствомъ. Въ разведенныхъ кислотахъ онъ растворяется; растворы большею частію разлагаются при выпариваніи, при чемъ часть алкалоида легко теряется. Солянокислый коніинъ легко можетъ быть отличенъ отъ нашатыря отношеніемъ его кристалловъ къ поляризованному свѣту, въ которыхъ они даютъ великолѣпную игру 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 эѳира. Онъ образуетъ тогда, будучи разсматриваемъ при увеличеніи въ 180—250 разъ, иглообразные или призматическіе кристаллы, соединенные въ звѣздчатыя друзы или вростающіе другъ въ друга въ видѣ перекладинъ, а иногда являющіеся древовидными на подобіе моха или камыша. Гельвигъ [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 большею частію 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 соотвѣтствовали своеобразнымъ кристалламъ, изображеннымъ Эргардомъ [2]) подъ именемъ солянокислаго коніина. Подобныя-же формы кристалловъ получаются при выпариваніи очень разведенныхъ растворовъ нашатыря 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, дѣйствительно, здѣсь образуется продуктъ разложенія этой соли или изоморфное съ нею хлористо-водородное соединеніе амидистаго вещества, построеннаго проще, чѣмъ коніинъ.

Когда Залевскій взбалтывалъ съ петролевымъ эѳиромъ водный растворъ амміяка, затѣмъ послѣ промывки снятаго петролеваго эѳира перегнанной водой, выпаривалъ его такимъ-же образомъ съ соляной кислотой, то не оставалось никакихъ кристалловъ; напротивъ, иногда, при выпариваніи петролеваго эѳира съ соляной кислотой, получались правильные кристаллы въ томъ случаѣ, если воздухъ, въ которомъ производилось выпариваніе, случайно содержалъ амміякъ. Кристаллы послѣдняго рода не могутъ быть смѣшаны съ солянокислымъ коніиномъ, такъ какъ они не имѣютъ формы иглъ и не обладаютъ двойной преломляемостію. Сравнительно съ кристаллами солянокислаго коніина, 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 коніина съ сѣрной кислотой при 20—30°, въ началѣ появляются также иглообразные кристаллы и затѣмъ уже замѣчаются тѣ большіе листовидные кристаллы, которые изображаетъ Эргардъ (l. c., таб. I, рис. 4) и которые можно получить такимъ-же образомъ изъ очень разведеннаго раствора сѣрнокислаго амміяка, когда коніинъ уже разрушенъ. Тоже самое относится къ растворамъ коніина въ разведенной фосфорной кислотѣ. Кристаллическія формы, принадлежащія, по Эргарду (таб. II, рис. 1), фосфорнокислому коніину, можно также получить выпариваніемъ водныхъ растворовъ фосфорнокислаго амміяка.

Къ сожалѣнію, мы не имѣемъ еще никакого характеристическаго реактива на коніинъ. 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 матеріяла, какой химикъ не можетъ пожертвовать при судебныхъ изслѣдованіяхъ, или-же, наконецъ, онѣ свойственны не коніину, 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 эѳиромъ, 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 калія 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 калія и іодистой ртути, прибавленная къ 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 калія 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 каліѣ 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 доказаннымъ присутстіе коніина въ томъ случаѣ, если

думаю, что, дѣйствительно, здѣсь образуется продуктъ разложенія этой соли или изоморфное съ нею хлористо-водородное соединеніе амидистаго вещества, построеннаго проще, чѣмъ коніинъ.

Когда Залевскій взбалтывалъ съ петролевымъ эѳиромъ водный растворъ амміяка, затѣмъ послѣ промывки снятаго петролеваго эѳира перегнанной водой, выпаривалъ его такимъ-же образомъ съ соляной кислотой, то не оставалось никакихъ кристалловъ; напротивъ, иногда, при выпариваніи петролеваго эѳира съ соляной кислотой, получались правильные кристаллы въ томъ случаѣ, если воздухъ, въ которомъ производилось выпариваніе, случайно содержалъ амміякъ. Кристаллы послѣдняго рода не могутъ быть смѣшаны съ солянокислымъ коніиномъ, такъ какъ они не имѣютъ формы иглъ и не обладаютъ двойной преломляемостію. Сравнительно съ кристаллами солянокислаго коніина, 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 коніина съ сѣрной кислотой при 20—30°, въ началѣ появляются также иглообразные кристаллы и затѣмъ уже замѣчаются тѣ большіе листовидные кристаллы, которые изображаетъ Эргардъ (l. c., таб. I, рис. 4) и которые можно получить такимъ-же образомъ изъ очень разведеннаго раствора сѣрнокислаго амміяка, когда коніинъ уже разрушенъ. Тоже самое относится къ растворамъ коніина въ разведенной фосфорной кислотѣ. Кристаллическія формы, принадлежащія, по Эргарду (таб. II, рис. 1), фосфорнокислому коніину, можно также получить выпариваніемъ водныхъ растворовъ фосфорнокислаго амміяка.

Къ сожалѣнію, мы не имѣемъ еще никакого характеристическаго реактива на коніинъ. 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 матеріяла, какой химикъ не можетъ пожертвовать при судебныхъ изслѣдованіяхъ, или-же, наконецъ, онѣ свойственны не коніину, но его продуктамъ разложенія и примѣсямъ, находящимся въ продажномъ препаратѣ. Къ послѣдней категоріи я отношу, напримѣръ, реакцію съ соляной кислотой, уд. в. 1,2. Чѣмъ чище коніинъ, тѣмъ менѣе явственно образующееся при этомъ синевато-зеленое окрашиваніе. Такъ, напр., алкалоидъ, извлеченный петролевымъ эѳиромъ, 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 калія 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 калія и іодистой ртути, прибавленная къ 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 калія 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 каліѣ 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 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) двояко преломляли свѣтъ,

3) сами по себѣ или при дыханіи на нихъ издавали запахъ коніина и,

4) будучи растворены въ 0,1 куб. сантм. воды, подкисленной сѣрной кислотой (1 : 30), давали муть отъ прибавленія двойной соли іодистаго калія и іодистаго висмута и молибдено-фосфорной кислоты.

Только тамъ, гдѣ были ожидаемы значительныя количества коніина, было обращаемо вниманіе также и на отношеніе его къ двойной соли іодистаго калія и іодистой ртути. Видъ остатка, получаемаго при выпариваніи на часовомъ стеклышкѣ, смоченномъ соляной кислотой, раствора никотина въ петролевомъ эѳирѣ, совершенно отличенъ отъ наружнаго вида солянокислаго коніина. Количества никотина, равныя 0,001, 0,0005 и 0,0002 грам. никотина, будучи растворены въ петролевомъ эѳирѣ и затѣмъ выпарены съ соляной кислотой, оставляютъ желтый аморфный остатокъ, который становится кристаллическимъ только спустя значительное время и тогда представляетъ квадратныя крестообразныя или кинжаловидныя 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 къ реактивамъ группы, никотинъ также представляетъ нѣкоторыя особенности. Вообще онъ осаждается ими изъ гораздо болѣе разведенныхъ растворовъ, чѣмъ коніинъ, о чемъ сказано уже выше [1]).

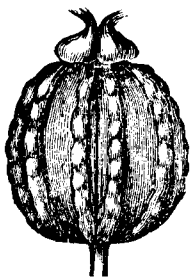
[1]) *Алкалоидъ испанскаго перца* остается на стеклышкѣ, смоченномъ соляной кислотой, аморфнымъ. Реактивы группы бо́льшею частію осаждали его; только дубильная кислота и хлористая платина не давали въ разведенныхъ растворахъ никакого осадка. Реактивъ Фрёде не окрашивалъ его (§ 235 примѣчаніе).

§ 258. Если въ продажномъ коніинѣ находится примѣсь конидрина, то послѣдній не вредитъ изслѣдованію, но выдѣляется вмѣстѣ съ коніиномъ. 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 коніинѣ, съ тѣмъ только отличіемъ, что при этомъ болѣе замѣчается кристаллическихъ группъ въ видѣ моха или камыша, по крайней мѣрѣ, если растворъ былъ очень разведенъ; впрочемъ, и нѣсколько болѣе концентрированный петролевый растворъ, приготовленный прямымъ растворе́ніемъ, оставляетъ, при комнатной температурѣ, также значительное количество кристалловъ. Вертгеймъ не получилъ изъ конидрина никакого кристаллическаго соединенія съ соляной кислотой, но я наблюдалъ образованіе такого соединенія. Послѣ 24-часоваго стоянія полученные мною кристаллы еще не вполнѣ разлагались; они сохранялись даже спустя 72 часа. Отношеніе конидрина къ двойной соли іодистаго калія и іодистаго висмута и молибденофосфорной кислотѣ, къ іоду въ растворѣ іодистаго калія и къ двойной соли іодистаго калія и іодистой ртути сходно съ отношеніемъ коніина. Метилконіинъ относится совершенно также, какъ коніинъ, и потому выдѣляется и опредѣляется вмѣстѣ съ послѣднимъ. Здѣсь я долженъ еще замѣтить, что запахъ его не можетъ быть отличенъ отъ запаха коніина, что онъ дѣйствуетъ также, какъ коніинъ, на іодъ, пикриновую кислоту, дубильную кислоту, молибдено-фосфорную кислоту и двойную соль іодистаго калія и іодистаго висмута, и что онъ также не осаждается хлористой платиной.

Относительно *этилконіина* и *этилметилконіина* можно сказать тоже самое. Ихъ соединенія съ соляной кислотой также были наблюдаемы въ кристаллическомъ видѣ. Запахъ этилконіина, повидимому, нѣсколько отличается отъ запаха коніина, занимая почти середину между запахомъ коніина и никотина.

§ 259. Если желаютъ доказать отравленіе омегомъ, то должно

Рис. 8.



постараться отыскать въ объэктѣ изслѣдованія листья и въ особенности, столь характерные 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 омёга.

§ 260. Отличіе *никотина и коніина* отъ тѣхъ алкалоидовъ, которые также извлекаются изъ щелочнаго водпаго раствора петролевымъ эѳиромъ, т. е., въ особенности отъ *стрихнина*, *бруцина*, *хинина*, *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 эѳиромъ, а отъ *хинина*, *вератрина* и *папаверина* холоднымъ петролевымъ эѳиромъ.

§261. Залевскій сравнилъ также съконіиномъ и *лобеліинъ*. 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 травою и сѣменами или препаратами лобеліи, и случаи эти могутъ быть объяснены содержаніемъ лобеліина [1]). Трава лобеліи, 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 амміячной жидкости съ петролевымъ эѳиромъ. Поэтому лобеліинъ относится также, какъ и коніинъ. При выпариваніи вытяжки петролеваго эѳира, 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, нѣмецкое изданіе, т. 3, стр, 379.

слабо щелочную реакцію. При выпариваніи съ соляной кислотой, какъ при коніинѣ, оставались не четырехстороннія призмы, образованіе которыхъ приписывалось солянокислому лобеліину, но желтоватыя аморфныя массы; поэтому здѣсь замѣчалось сходство съ никотиномъ и различіе между коніиномъ и лобеліиномъ. Когда остающійся солянокислый лобеліинъ тотчасъ-же снова растворился въ подкисленной водѣ, то двойная соль іодистаго калія и іодистой ртути, молибдено-фосфорная кислота и двойная соль іодистаго калія и іодистаго висмута тотчасъ-же давали въ этомъ растворѣ явственные осадки.

Въ растворѣ въ чистой водѣ производили:

двойная соль іодистаго калія и іодистаго кадмія—обильный хлопчатый молочно-бѣлый осадокъ,

дубильная кислота—незначительную грязноватожелтую муть,

хлористая платина—желтовато-бѣлую муть,

хлористое золото—незначительную желтоватую муть,

сулема—желтоватый осадокъ, растворимый въ избыткѣ реактива,

іодъ въ растворѣ іодистаго калія—обильный красноватобурый осадокъ,

двухромокислое кали—тотчасъ-же обильный желтый осадокъ,

пикриновая кислота—ярко-желтый осадокъ.

Весьма интересно отношеніе солянокислаго лобеліина 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 даваль уже этой реакціи. Достаточно $^1/_5$ или $^1/_6$ части петролевой вытяжки, полученной изъ 30 грм., чтобы получить необходимое для явственной реакціи количество солянокислаго соединенія. О смѣшеніи лобеліина съ морфиномъ видѣвшій хотя однажды эту реакцію можетъ думать столь-же мало, какъ и о смѣшеніи съ салицином, популиномъ и другими глюкозидами. Отъ смѣшенія лобеліина съ коніиномъ, помимо уже этой реакціи, можетъ предохранить также и отношеніе къ двухромо-

кислому кали 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 физіологическаго дѣйствія этого алкалоида мы обязаны Фику [2]). Химическій характеръ яда изученъ Степгузомъ [3]) и Мильсомъ [4]). Относительно спартеина я нашелъ, что онъ выдѣляется также, какъ и коніинъ. Для отличія отъ послѣдняго служитъ 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 эѳиръ лишь незначительной частію. Остатокъ отъ выпариванія послѣдняго, хотя и имѣетъ характеристическій запахъ основанія, но не даетъ съ соляной кислотой никакихъ кристалловъ. Впрочемъ, въ кисломъ растворѣ 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 эѳирѣ, 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 эѳиръ, то растворы коніина, никотина и лобеліина оставляютъ желтоватыя капли. Въ остаткѣ анилина вмѣстѣ съ такими-же каплями замѣчались и микроскопическіе кристаллы, имѣвшіе большею частію явственную форму развѣтвленій моха. Растворъ пикриновокислаго триметиламина давалъ явственно кристаллическій остатокъ, состоявшій большею частію изъ трехсторонникъ кристаллическихъ пластинокъ (см. также § 29).

§ 264. Я пробовалъ, по способу, предложенному для коніина, получить изъ сторыньи реакцію летучаго амидистаго вещества. Петролевая вытяжка, выпаренная съ соляной кислотой, дѣйствительно оставляла слѣды кристаллическаго остатка, который давалъ незначительную муть съ двойной солью іодистаго калія 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 *бьлены*. 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 *sarracinia purpurea*, въ которой прежними изслѣдованіями Бьёрклунда и моими [1]) было доказано присутствіе летучаго амида, кристаллическій солянокислый остатокъ, дававшій осадки съ молибденофосфорной кислотой и двойной солью іодистаго калія и іодистаго висмута, а также съ іодомъ.

§ 267. Къ сожалѣнію, я не имѣлъ въ своемъ распоряженіи меркуріялина (см. § 29, выноску), такъ что не могъ произвести съ нимъ никакихъ опытовъ.

§ 268. Напротивъ, побуждаемый обнародованнымъ Феллетье [2]) открытіемъ летучаго алкалоида въ *capsicum annuum*, я нашелъ 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 эѳиръ 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]) Philosoph. Transact., 1861, т. 2, стр. 422.
[2]) Arch. f. experm. Path. u. Pharmakol., 1873, т. 1, стр. 397.
[3]) Annal. d. Ch. et d. Ph., 1851, т. 78, стр. 15.
[4]) Ibid., 1863, т. 125, стр. 71.

[1]) Pharm. Zeuschr. f. Russl., г. 2-й, стр. 317.
[2]) Vjschr. f. pr. Pharm., т. 17, стр. 360.

торое съ концентрированной сѣрной кислотой и реактивомъ Фрёде 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 эѳиромъ, дѣлалась щелочною и тогда уже снова взбалтывалась съ петролевымъ эѳиромъ. При этомъ послѣдній дѣйствительно извлекалъ алкалоидъ, имѣвшій запахъ, сходный съ коніиномъ и остававшійся въ незначительномъ количествѣ при выпариваніи петролеваго эѳира. 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 коніина и никотина. Солянокислое соединеніе алкалоида capsici явственно осаждается молибдено-фосфорной кислотой, двойными соединеніями іодистаго калія съ іодистымъ висмутомъ и іодистой ртутью, іодомъ въ растворѣ іодистаго калія и хлористымъ золотомъ; но въ разведенномъ растворѣ оно не осаждается хлористой платиной и дубильной кислотой. Реактивъ Фрёде не даетъ окрашиванія. Для отличія этого алкалоида отъ коніина и никотина могутъ служить именно кристаллы солянокислаго соединенія, а для отличія отъ лобеліина — отношеніе къ реактиву Фрёде; 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 эѳиромъ, бензиномъ и т. д., острое вещество, а при взбалтываніи щелочной вытяжки съ петролевымъ эѳиромъ — 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 коніиномъ. Съ послѣднимъ онъ раздѣляетъ

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 коніина 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 дѣйствію 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 (долевыя инфильтраціи и т. д.) и на переполненіе кровью твердой мозговой оболочки. Желудокъ поражается, какъ кажется, бо́льшею 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 бо́льшею 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 бо́льшей или меньшей 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, 1864.

[3]) Virchow's Arch. f. path. Anat., т. 20, стр. 446.

[4]) О дѣйствіи метиланилина, этиланилина и амиланилина находится работа въ Compt. rend., т. 66, стр. 1131.

Поступленіе анилина *въ кровь* должно происходить легче, чѣмъ при нитробензинѣ, уже вслѣдствіе сильной наклонности анилина образовать 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 (Зоннепкальбъ, Оливье и Бержеронъ), не могли быть до сихъ поръ доказаны несомнѣнно. Летеби (l. c.) и Тёрнбёль 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, понятно, могутъ встрѣтиться на одномъ и томъ-же субъектѣ.

§ 271. *Отдѣленіе* анилина и часто сопровождающихъ его основаній—толуидина и псейдотолуйдина—можетъ быть произведено тѣмъ, что изслѣдуемый объэктъ съ прибавленіемъ калійнаго щелока до явственно щелочной реакціи подвергается перегонкѣ на водяной банѣ изъ хлористаго кальція. Такъ какъ при перегонкѣ объэкта, 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 предварительно щелочному броженію. Кромѣ того, болѣе старыя наблюденія Вёлера и Фрерикса, а также и Фридлендера (Nonnulla de experimento pharmacologica, Dorpati, 1852, стр. 38) находятся въ противорѣчіи съ только-что приведеннымъ фактомъ.

разбавлена водой и пересыщена ѣдкимъ кали. Летеби совѣтуетъ извлекать остатокъ отъ перегонки крѣпкимъ спиртомъ (90%), осаждать изъ этой настойки посторонніе вещества свинцовымъ уксусомъ, а избытокъ послѣдняго удалять сѣрнокислымъ натромъ. Затѣмъ онъ выпариваетъ жидкость до небольшаго объема и полученный остатокъ подвергаетъ перегонкѣ съ ѣдкимъ кали. Вообще при этомъ изслѣдованіи должно держаться тѣхъ же правилъ, какія мы изложили уже для амміяка и его производныхъ.

Въ водномъ дестиллятѣ, 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 эѳиромъ или, еще лучше, съ петролевымъ эѳиромъ, 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 эѳирнаго его раствора въ видѣ безцвѣтной, чаще желтоватой или буроватой, маслянистой массы, непріятно пахнущей и сильно преломляющей свѣтъ. Въ водѣ онъ трудно растворимъ, съ алкоголемъ, эѳиромъ, летучими и жирными маслами смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ. Онъ кипитъ при температурѣ около 182° Ц. Чистый анилинъ не дѣйствуетъ ни на красную, ни на синюю лакмусовую бумагу. Съ водными органическими и неорганическими кислотами онъ соединяется, давая правильныя соли, которыя бо́льшею частью безцвѣтны. Изъ растворовъ окиси цинка, закиси и окиси желѣза и глинозема онъ выдѣляетъ водныя окиси этихъ металловъ. На воздухѣ онъ вскорѣ окрашивается сначала въ желтый, затѣмъ въ красный и бурый цвѣта, при чемъ наконецъ переходитъ въ смолообразное 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 эѳирный. Алкогольный растворъ становится только блѣднокраснымъ.

вокрасный. Бромовая вода выдѣляетъ, по Ландо, анилинъ изъ растворовъ, крѣпостью 1 : 69000, въ видѣ мясокраснаго осадка (толуидинъ выдѣляется 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 баттареи 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—померанцово-желтый кристаллическіе осадки, изъ которыхъ послѣдній трудно растворимъ въ спиртѣ, а также въ смѣси спирта и эѳира. Хлористый палладій даетъ тоже померанцово-желтый осадокъ.

Пикриновая кислота даетъ лимонно-желтый осадокъ, растворимый въ кипящемъ алкоголѣ и снова выдѣляющійся при охлажденіи въ кристаллическомъ видѣ (см. также § 255).

§ 273. Если анилинъ долженъ быть открытъ при отравленіи, то бо́льшею частью является трудно разрѣшимымъ вопросъ, поступилъ ли онъ въ объэктъ въ свободномъ состояніи или въ видѣ соли. Вопросъ этотъ важенъ уже и потому, что соли его бо́льшею частью гораздо менѣе ядовиты, чѣмъ свободный анилинъ. Кромѣ того, какъ уже сказано. недолжно совершенно терять изъ виду упомянутыхъ уже въ § 57 отношеній анилина къ нитробензину.

При отправленіи анилиномъ весьма важно также опредѣлить, былъ ли препаратъ чистъ или содержалъ примѣси толуидина, метатолуидина и псёйдотолуидина. Выше уже упомянуто, что всѣ эти основанія выдѣляются вмѣстѣ. При этомъ является необходимость знать реакціи, посредствомъ которыхъ чистый препаратъ можетъ быть отличенъ отъ нечистаго. Обращаясь къ разсмотрѣнію этого вопроса, я преимущественно буду придерживаться наблюденій 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 эѳиромъ послѣдній не получаетъ синяго окрашиванія, но онъ извлекаетъ бурые смолистые продукты разложенія, которыми затемняется синее окрашиваніе раствора или, по крайней мѣрѣ, оно можетъ дѣлаться неяснымъ. Чистый псёйдотолуидинъ, обработанный такимъ-же образомъ хлорной известью, становится желтымъ, и желтое вещество при взбалтываніи съ эѳиромъ *переходитъ въ послѣдній*. При взбалтываніи же матово желтаго эѳира съ подкисленной водой послѣдняя окрашивается великолѣпнымъ фіолетово-краснымъ цвѣтомъ. Толуидинъ при обоихъ опытахъ даетъ отрицательные результаты. Если имѣемъ смѣсь анилина и псёйдотолуидина, то съ ней поступаютъ также, какъ и при опытѣ съ чистымъ анилиномъ. Синяя водная жидкость взбалтывается съ эѳиромъ, который чрезъ нѣкоторое время отдѣляется. Если смѣсь дѣйствительно содержитъ псёйдотолуидинъ, то при обработкѣ эѳира подкисленной водой получается вышеописанное фіолетово красное окрашиваніе, свойственное продукту его окисленія.

Анилинъ и псёйдотолуидинъ, 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 $=SH_2O_4+H_2O$. Однако, я убѣдился, что и смѣси, болѣе богатыя водою, пригодны еще для появленія реакціи. Тогда какъ обыкновенный гидратъ (моногидратъ) сѣрной кислоты не даетъ при анилинѣ удовлетворительнаго окрашиванія, послѣднее наступаетъ при смѣшиваніи SO_4H_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, соотвѣтствуетъ одному эквиваленту SO_4H_2 съ четырьмя эквивалентами H_2O.

Употребляя смѣсь $SO_4H_2+5H_2O$, я не замѣчалъ уже реакціи. Кромѣ того, должно замѣтить, что въ сѣрнокисломъ растворѣ чистаго стрихнина даже малѣйшія количества хромокислаго 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 гидратѣ 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 псёйдотолуидинъ 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 псёйдотолуидина окрашиваются сѣрной кислотой съ примѣсью чистой азотной въ кровянокрасный 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 сѣрнокислаго раствора анилина и прибавляетъ къ послѣднему чистой концентрированной сѣрной кислоты. Въ мѣстѣ соприкосновенія тотчасъ

появляется фіолетовое или красное окрашиваніе, вскорѣ переходящее въ оранжевое. Для этой цѣли долженъ быть непремѣнно взятъ продажный, т. е., нечистый анилинъ. Впрочемъ, азотистая кислота и, какъ показалъ въ недавнее время Бёттхеръ[1]), *хлорноватая* кислота и ея соли также даютъ при подобныхъ условіяхъ реакцію, соотвѣтствующую 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 совсѣмъ не появляется окрашиванія или только крайне слабое, желтоватое. Напротивъ, окрашиваніе появляется при бруцинѣ.

Метатолуидинъ даетъ весьма трудно растворимыя соли съ кислотами азотной и соляной.

§ 274. Какъ *corpus delicti*, можетъ быть представлена порція анилина, остающаяся при выпариваніи эѳирнаго раствора.

Кольхицинъ.

§ 275. Представляетъ дѣйствующее вещество *клубней и сѣмянъ безвременника* (отъ colchicum autumnale L.), которые употребляются въ медицинѣ (vinum, acetum colchicis, tinctura colchici tuberum etc.). Въ образованіяхъ, называемыхъ Hermodactylen, я не нашелъ кольхицина.

Отравленіе нѣсколькихъ лицъ виномъ безвременника произошло нѣсколько лѣтъ назадъ въ Берлинѣ. Описаніе замѣченныхъ при этомъ припадковъ см. въ Arch. für Pharmacie, т. 131, стр. 1 [2]). У животныхъ, отравленныхъ кольхициномъ, замѣчаются мѣстныя измѣненія, сходныя съ измѣненіями при аконитинѣ 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 мочею. 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 Гуземанна и въ особенности въ вышедшемъ недавно дополненіи къ послѣдней, Берлинъ, Реймеръ, 1866.

мочи и почекъ бо́льшею частію даетъ положительные результаты [1]).

§ 276. Кольхицинъ переходитъ отчасти уже изъ кислаго водпаго раствора въ бензинъ, эѳиръ, хлороформъ и амиловый алкоголь (но не въ петролевый эѳиръ) и, слѣдовательно, сходенъ въ этомъ отношеніи съ коффеиномъ и т. д. Однако, извлеченіе его,— по крайней мѣрѣ, нѣкоторыми изъ этихъ веществъ (напримѣръ, эѳиромъ), — по видимому, не достигается вполнѣ. Хотя переходъ изъ кислой жидкости въ амиловый алкоголь или хлороформъ совершается легче, чѣмъ въ бензинъ, тѣмъ не менѣе я совѣтую употреблять послѣдній, такъ какъ онъ менѣе извлекаетъ постороннихъ веществъ. Въ томъ случаѣ, если требуется болѣе сильное растворяющее средство, берутъ хлороформъ. Нѣкоторыя постороннія вещества могутъ быть предварительно удалены взбалтываніемъ съ петролевымъ эѳиромъ. При выпариваніи соотвѣтственныхъ 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 взбалтывалась, 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. жженной магнезіи и 90 грм. эѳира. Послѣ достаточнаго дѣйствія эѳира 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 кольхицинъ 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 кольхицина (но, конечно, съ большою потерей вещества).

§ 278. Изъ свойствъ кольхицина должно указать на слѣдующія:

При выпариваніи алкогольнаго или эѳирнаго раствора онъ получается бо́льшею частью въ видѣ желтоватой смолистой массы, а изъ спирта, содержащаго много воды, выдѣляется въ видѣ небольшихъ микроскопическихъ иглъ. При 130° онъ размягчается, при 146°—плавится, не отдавая воды, въ бурую массу, получающую по охлажденіи видъ стекла. Въ водѣ онъ растворяется медленно, но при всякой концентраціи даетъ нейтральный растворъ; легко растворяется въ винномъ спиртѣ. Чистый кольхицинъ, по Гюблеру, нерастворимъ въ эѳирѣ, 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 эѳирѣ. Разведенныя кислоты и щелочи растворяютъ кольхицинъ; 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 кольхицеинъ [2]). Концентрированный калійный щелокъ даетъ при нагрѣваніи бурое смолистое вещество.

Характеристическія реакціи кольхицина 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 Эрдмановскому реактиву.

[1]) Изъ этого и другихъ противорѣчій видно, что Гюблеръ, котораго 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 кольхицеинъ находится готовымъ въ безвременникѣ; Гюблеръ оспариваетъ это.

[3]) Кольхицеинъ также окрашивается этимъ реактивомъ въ темнофіолетовый цвѣтъ, позднѣе переходящій въ желтый.

Желтое окрашиваніе съ гидратомъ сѣрной кислоты явственно наступаетъ еще при $^1/_{20}$ млгрм. Двойной гидратъ сѣрной кислоты даетъ желтое окрашиваніе еще при 0,1 млгрм., тройной гидратъ при $^1/_5$ млгрм. и четверной гидратъ при $1^1/_2$ млгрм.

Цвѣтовая реакція съ азотной кислотой, уд. в. 1,4, явственно замѣчалась еще при $^1/_5$ млгрм. (приблизительно, въ теченіи 8 минутъ); при 0,1 млгрм. она замѣчалась въ видѣ слѣдовъ. Дымящаяся азотная кислота давала слабую реакцію уже при $^1/_5$ млгрм. и не давала никакой реакціи при $^3/_{20}$ млгрм.; точно также и при значительныхъ количествахъ кольхицина продолжительность реакціи не была столь велика, какъ при употребленіи кислоты уд. в. 1,4. Кислота съ уд. въ 1,3 также не давала столь удовлетворительной реакціи, какъ при уд. в. 1,4. Пожелтѣвшій растворъ въ азотной кислотѣ окрашивается съ ѣдкимъ кали въ красный цвѣтъ (Струве).

При обработкѣ порцій кольхицина, растворенныхъ въ $^1/_2$ куб. сант. гидрата сѣрной кислоты, послѣ 24 часоваго стоянія подъ стекляннымъ 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 млгрм. реакція была явственно замѣтна. Впрочемъ, нѣтъ надобности оставлять жидкость стоять съ сѣрной кислотой на столь продолжительное время.

Дубильная кислота осаждаетъ еще $^1/_5$ млгрм. кольхицина въ растворахъ, крѣпостью 1 : 2500. Осадокъ легко растворимъ въ уксусной кислотѣ.

Хлористое золото осаждаетъ 0,5 млграм. въ растворахъ 1 : 1000.

Хлористая платина не даетъ осадка, даже въ растворахъ 1 : 125.

Іодъ въ растворахъ іодистаго калія давалъ еще осадки при разведеніи 1 : 2500 и въ видѣ слѣдовъ даже при 3 : 10000.

Двойная соль іодистаго калія и іодистаго висмута очень явственно осаждаетъ $^3/_{20}$ млгрм. при разведеніи 3 : 10000.

Молибдено фосфорная кислота осаждала еще $^3/_{20}$ млгрм. также при разведеніи 3 : 10000. Осадокъ относится къ азотной кислотѣ также, какъ и чистый кольхицинъ (Струве).

Двойная соль іодистаго калія съ іодистымъ кадміемъ и іодистой ртутью, сулема, пикриновая кислота и желѣзисто-ціанистый калій или совсѣмъ не даютъ осадковъ или только въ очень концентрированныхъ или сильно кислыхъ растворахъ [1]).

Хлорная вода производитъ въ водныхъ растворахъ кольхицина желтый осадокъ, растворяющійся въ амміякѣ съ оранжевымъ окрашиваніемъ. 6% растворъ карболовой кислоты производитъ, по Гагеру, бѣлый осадокъ, растворимый въ кислотахъ.

Дозы въ 4 млгрм. мало дѣйствовали на лягушку (rana temporaria зимою 1869–1870 гг.) при подкожномъ употребленіи; 10 млгрм. производили смерть только въ теченіи 18 часовъ и безъ характеристическихъ припадковъ. Жоли наблюдалъ 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. *Кольхицинъ* можетъ быть отличенъ отъ *коффеина*, *кубебина*, *вератрина*, *дельфинина* и т. д. уже по своему цвѣту, а также по отношенію къ хлорной водѣ и амміяку 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 паслёна (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 кольхицина 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 нѣкоторыя животныя, по видимому, нечувствительны къ соланину; и потому въ томъ случаѣ, когда въ содержимомъ желудка какого-либо домашняго 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 которою это вещество разлагается разведенными и концентрированными кислотами. Уже холодныя разведенныя кислоты, сѣрная или соленая медленно разлагаютъ его на сахаръ и соланидинъ [3]), холодная же концентрированная соляная кислота даетъ соланицинъ. Кипяченіе съ разведенными щелочами переносится соланиномъ безъ разложенія. Кромѣ того, соланинъ можно считать легко растворимымъ въ бо́льшей части очень разведенныхъ кислотъ (слѣдовательно, растворимы и соли его), тогда какъ свободный алкалоидъ долженъ быть названъ почти нерастворимымъ въ водѣ. Хотя при извлеченіи соланина изъ ростковъ картофеля нѣтъ надобности вымачивать ихъ прежде всего въ подкисленной водѣ, такъ какъ сокъ ихъ самъ по себѣ имѣетъ кислую реакцію, но при судебно-химическомъ изслѣдованіи объэктовъ, 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, магнезіей), сгущается до незначительнаго объема и по охлажденіи фильтруется; остатокъ на фильтрѣ кипятится съ алкоголемъ и профильтровывается въ кипящемъ состояніи. Если въ объэктѣ находится значительное количество алкалоидовъ, то спиртная вытяжка, при охлажденіи, застываетъ въ видѣ студня. Теплый амиловый 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 крайней мѣрѣ въ 1—2000, сосудъ со студнемъ можетъ быть безпрепятственно опрокинутъ. Изъ менѣе концентрированныхъ растворовъ въ обыкновенномъ спиртѣ, равно какъ и въ амиловомъ алкоголѣ, соланинъ иногда выдѣляется при медленномъ охлажденіи въ видѣ явственныхъ кристаллическихъ иглъ. Я придаю особенное значеніе этому своеобразному отношенію соланина къ этиловому и амиловому алкоголю, такъ какъ оно не встрѣчается въ столь выраженной формѣ ни при одномъ изъ ядовъ, относящихся къ этому классу [2]). Со-

[1]) Въ сладкогорькомъ паслен (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 паслен, я не могъ собрать никакихъ наблюденій. Здѣсь я могу сказать только то, что изъ аммічной вытяжки сладкогорькаго паслена, посредствомъ амиловаго алкоголя, (но не бензина и петролеваго эѳира) можетъ быть получено алкалоидное вещество, которое снова выдѣляется изъ своихъ растворовъ обыкновенными осаждающими средствами и даетъ съ реактивомъ Фрёде желтый растворъ, переходящій въ красный.

[2]) См объ этомъ у Гуземанна и др.

[3]) См. *Кромайера* въ Arch. d. nordd. Apothekervereins., т. 104, стр. 113.

[1]) За исключеніемъ того случая, когда объэктъ съ самаго начала высушивается съ прибавленіемъ магнезіи, и затѣмъ сухой остатокъ извлекается кипящимъ спиртомъ. При этомъ способѣ примѣшивается, конечно, очень много посторонних веществъ.

[2]) *Клетцинскій* (l. c.) обращаетъ вниманіе также на то, что растворъ соланина въ водѣ очень скоро становится студенистымъ, если обработать его избыткомъ амміяка, 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 появлялось никакого осадка.

ланидинъ также обладаетъ этимъ свойствомъ, и потому явленіе это наблюдается и тогда, когда весь соланинъ или часть его разложится подъ вліяніемъ разведенныхъ кислотъ (кислый желудочный сокъ долженъ быть также отнесенъ къ числу веществъ, которыя могутъ разлагать соланинъ на соланидинъ и сахаръ).

Я убѣдился, что кислый растворъ солянина 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 Кромайера, растворимъ въ бензинѣ. Гельвигъ также нашелъ, что чистый соланинъ совершенно нерастворимъ въ бензинѣ). Изъ воднаго раствора, пересыщеннаго амміякомъ, соланинъ также не переходитъ въ бензинъ, онъ не переходитъ также ни изъ кислыхъ, ни изъ щелочныхъ растворовъ ни въ хлороформъ, ни въ петролевый эѳиръ. Эѳиръ (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 алкоголѣ и амиловомъ алкоголѣ, и далѣе при ихъ различныхъ реакціяхъ съ описанными выше реактивами группы, смѣшеніе обоихъ алкалоидовъ почти невозможно. Соланинъ сходенъ съ морфиномъ въ томъ отношеніи, что нерастворимъ въ эѳирѣ, но въ тоже время обладаетъ характерною особенностью, именно способностью легко переходить въ соланидинъ. *Соланидинъ, происходящій при обработкѣ умѣренно-концентрированной соляной кислотой, легко растворимъ въ эѳирѣ, тогда какъ солянокислый морфинъ, происходящій изъ морфина при выпариваніи съ той-же кислотой, нерастворимъ въ эѳирѣ.*

[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 получилъ, наконецъ, съ амиловымъ алкоголемъ алкалоидный остатокъ, который и призналъ за соланинъ.

Въ окончательномъ превращеніи соланина въ соланидинъ убѣждаются растворимостью соланидина въ эѳирѣ 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, частію въ аморфномъ состояніи, а частію въ кристаллическомъ и притомъ въ послѣднемъ случаѣ въ видѣ длинныхъ иглообразныхъ или волосообразныхъ кристалловъ. Онъ плавится при 235° Ц. О томъ, что онъ, по Гельвигу, легко можетъ возгоняться, было уже сказано ранѣе; объ отношеніяхъ къ водѣ, алкоголю, эѳиру, амиловому алкоголю, бензину, петролевому эѳиру, хлороформу и разведеннымъ кислотамъ также было упомянуто выше, равно какъ и о томъ, что онъ осаждается (въ водѣ студня) изъ водныхъ растворовъ его солей известью, магнезіей, амміякомъ, гидратами щелочей и т. д. Вкусъ соланина горькій, нѣсколько жгучій, реакція слабо щелочная; соли его растворимы въ водѣ, непостоянны (при нагрѣваніи онѣ бо́льшею частію выдѣляютъ соланинъ), имѣютъ кислую реакцію и растворяются въ алкоголѣ легко, въ эѳирѣ 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 конкуррировать съ реакціей стрихнина.

По Гельвигу, ничтожно малое количество соланина, будучи растворено въ разведенной сѣрной кислотѣ (1:100) и выпарено не совсѣмъ до-суха на предметномъ стеклышкѣ, даетъ кристаллическій остатокъ (четырехсторонніе призмы). При постепенномъ нагрѣваніи 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-Кинда.

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 Отто, съ разведенными растворами соланина темно-бурымъ. Къ вышеупомянутымъ реакціямъ соланина Гагеръ присоединяетъ замѣчаніе, что пикриновая и дубильная кислоты, хотя и не осаждаютъ этого вещества изъ нейтральныхъ 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 амміяка окрашивается въ синій цвѣтъ и отчасти растворяется.

§ 284. *Соланидинъ* почти нерастворимъ въ водѣ, но растворимъ въ алкоголѣ и эѳирѣ. Онъ кристаллизуется въ шелковисто-блестящихъ иглахъ или (изъ эѳира) въ четырехсторонныхъ призмахъ. Точка плавленія 200° Ц. При быстромъ нагрѣваніи онъ возгоняется, 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 дегтярными мы называемъ извѣстное число красныхъ, синихъ и фіолетовыхъ [1]) соединеній, которыя въ недавнее время научились приготовлять 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 оттѣнкамъ цвѣтовъ, находятся подъ очень различ-

[1]) Менѣе распространены до сихъ поръ желтая (хризанилинъ), оранжевая, зеленая (даллеохинъ), бурая (гаванна) и черная анилиновыя 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 извѣстна 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 бо̀льшая часть относящихся сюда красокъ приготовляется 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, несодержащія никакого ядовитаго металла— такъ называемыя »неядовитыя анилиновыя краски«. Такъ какъ эти послѣднія дороже, чѣмъ обыкновенные сорта, то неудивительно, что тамъ, гдѣ для окрашиванія ликёровъ, конфектъ 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 Зонненкальбъ доказалъ для нѣкоторыхъ изъ этихъ красокъ, что онѣ безвредны, но съ другой стороны имѣются наблюденія Бергманна и другихъ, по которымъ не всѣ,

[1]) Недолжно смѣшивать съ краской, получившей такое-же названіе и приготовляемой изъ хинолина; введеніе въ практику этой краски не удалось потому, что вещество это очень непостоянно.

[2]) Этимъ же соединеніямъ преимущественно должно быть приписано и то чрезвычайно вредное дѣйствіе, которое неоднократно оказывали различные отбросы фабрикъ, приготовляющихъ анилиновыя краски.

находящіяся 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 вполнѣ, что всѣ краски приготовляются 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 счастію, *свойства* этихъ веществъ такъ характеристичны, что они едва-ли когда-либо могутъ остаться незамѣченными. Ихъ яркія окрашиванія, которыя они сообщаютъ содержимому желудка и кишекъ, каловымъ массамъ, мочѣ и поту, въ большинствѣ случаевъ не оставляютъ уже никакого сомнѣнія. Болѣе значительныя затрудненія заключаются въ томъ, чтобы снова и вполнѣ выдѣлить красящее вещество изъ этихъ смѣсей. Хотя всѣ относящіяся сюда краски растворимы въ алкоголѣ, но при обработкѣ объэкта этой жидкостью извлекаются также и многія постороннія вещества, только часть которыхъ можетъ быть извлечена водою [1]) изъ остатка, получаемаго при выпариваніи спирта; кромѣ того, часть вещества можетъ быть столь тѣсно соединена съ находящимися одновременно въ объэктѣ органическими веществами, что даже кипящій алкоголь не можетъ отдѣлить его. Тоже самое относится и къ амиловому алкоголю, который извлекаетъ, напримѣръ, красную анилиновую краску изъ конфектъ 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, Нюше замѣтилъ, что шерсть окрашивается въ нихъ въ

[1]) За исключеніемъ такъ называемой перкинской фіолетовой краски и одного видоизмѣненія синей анилиновой краски всѣ остальныя красныя, фіолетовыя и синія краски нерастворимы въ водѣ.

прочный розовый цвѣтъ, тогда какъ красящее вещество плодовъ удалялось изъ шерсти промывкой въ водѣ. Весьма затруднительно бываетъ доказать, что данное красящее вещество дѣйствительно можетъ быть названо ядовитымъ. Физіологическіе опыты на животныхъ возможны здѣсь бо́льшею 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 заподозрѣнный ядъ 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 объэктовъ изслѣдованія съ водой, подкисленной сѣрной кислотой, получаются 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, хризаминовую и стифниновую кислоты. Подъ именемъ »раствора, подкисленнаго сѣрной кислотой«, я разумѣю вытяжку, употребляемую при опытахъ, описанныхъ въ § 161, а подъ именемъ »амміячнаго раствора« —жидкость, къ которой послѣ обработки ея въ кисломъ состояніи какой-либо извлекающей жидкостію прибавленъ амміякъ.

[1]) С.-Петербургъ, 1872, стр. 298.

Названія аниліновыхъ красокъ.	Кислая водная жидкость имѣетъ цвѣтъ.	Если краска растворена или взвѣшена въ водѣ, подкисленной сѣрной кислотой, то въ ней извлекаютъ:				
		Петролевый эѳиръ.	Бензинъ.	Эѳиръ.	Хлороформъ.	Амиловый алкоголь.
Красная.	Красный нечистый.	Ничего.	Только примѣси.	Слѣды, оставляющіе эѳиръ безцвѣтнымъ, но при выпариваніи дающіе красноватый остатокъ.	Также, какъ эѳиръ.	Извлекаетъ легко, вытяжка имѣетъ красный цвѣтъ; даетъ отливающій остатокъ.
Фіолетовая.	Жидкость мало окрашена, такъ какъ бо́льшая часть краски выдѣляется.	Ничего.	Только примѣси.	Окрашивается въ лиловый цвѣтъ и оставляетъ слѣды фіолетоваго остатка.	Окрашивается мало; незначительный остатокъ.	Извлекаетъ легко растворенную и взвѣшенную краску, окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ и даетъ отливающій остатокъ.
Новая фіолевая.	Фіолетовый, такъ какъ часть краски растворяется.	Ничего.	Только слѣды.	Также, какъ бензинъ.	Также, какъ бензинъ.	Также, какъ и при фіолетовой краскѣ.
Синяя нерастворимая.	Жидкость безцвѣтна, вся краска выдѣляется.	Ничего.	Слѣды, которые окрашиваются только при доступѣ воздуха и даютъ синій остатокъ.	Извлекаетъ много, сильно окрашиваясь, и даетъ блѣднозолотистый отливающій остатокъ.	Также, какъ эѳиръ.	Также, какъ эѳиръ, но растворяетъ бо́льшее количество.
Синяя растворимая.	Синій.	Ничего.	Также, какъ и при нерастворимой краскѣ, только остатокъ имѣетъ зеленовато-синій цвѣтъ.	Только слѣды.	Только слѣды.	Также, какъ и при нерастворимой краскѣ.
Желтая.	Свѣтложелт.	Окрашивается въ свѣтложелтый цвѣтъ, выдѣляетъ желтые кристаллы, какъ произвольно, такъ и при выпариваніи.	Также, какъ и петролевый эѳиръ.	Также, какъ и петролевый эѳиръ, только бо́льшія количества.		
Пикриновая кислота.	*Такой-же.*	*Не* окрашивается, но при выпариваніи даетъ желтый остатокъ.	Также, какъ петролевый эѳиръ.	*Окрашивается въ желтый цвѣтъ и даетъ желтый остатокъ.*	*Также, какъ петролевый эѳиръ.*	*Также, какъ эѳиръ, но растворяетъ бо́льшее количество.*
Стифниновая кислота.	Такой-же.	Также, какъ пикриновая кислота, но растворяются меньшія количества.	Также, какъ петролевый эѳиръ.	?	Тоже.	Переходитъ легче, чѣмъ пикриновая кислота; растворъ желтый.
Хризаминовая кислота.	Желтый; нейтральный растворъ имѣетъ красный цвѣтъ.	Ничего.	Окрашивается въ желтый цвѣтъ, отдѣленный бензинъ, при взбалтываніи съ калійнымъ щелокомъ, окрашивается въ красный цвѣтъ.	?	Также, какъ бензинъ.	Также, какъ бензинъ, но растворяетъ легче.
Оранжевая краска.	Свѣтложелтый съ зеленоватыми хлопьями.	Только примѣси.	Окрашивается въ желтый цвѣтъ и даетъ буровато-желтый остатокъ.	Также, какъ бензинъ, только краска легче растворима.	Тоже.	Растворяетъ легко; растворъ желтовато-зеленый, остатокъ буроватый.
Бурая-гаванна.	Темнобурый.	Тоже.	Окрашивается въ синевато-желтый цвѣтъ. Остатокъ бурый, аморфный.	Извлекаютъ очень мало.		Растворяетъ легко; растворъ темный, красновато-бурый; остатокъ бурый, аморфный.
Везувинъ.	Бурый.	Тоже.	Окрашивается въ желтый цвѣтъ. Остатокъ бурый, аморфный.	Извлекаютъ меньше, чѣмъ бензинъ.		Растворяетъ легко; растворъ темный красновато-бурый, остатокъ аморфный.
Кораллинъ.	Желтый; краска мало растворяется.	Тоже.	Только примѣси.	Растворяетъ много. Остатокъ оранжевый.	Растворъ имѣетъ желтый цвѣтъ, доходящій до бурокраснаго.	Также, какъ эѳиръ и хлороформъ.

Названія анилиновыхъ красокъ.	Амміячный растворъ имѣетъ цвѣтъ:	Изъ амміячнаго раствора извлекаютъ: Петролевый эѳиръ.	Бензинъ.	Эѳиръ.	Хлороформъ.	Амиловый алкоголь.
Красная.	Почти безцвѣтенъ.	Даетъ флюоресц., но растворяетъ только слѣды, вѣроятно, постороннія примѣси.	Даетъ желтую жидкость, сильно флюоресцирующую; остатокъ красный.	Окрашиваются въ синеватый цвѣтъ; остатки такіе-же, какъ при бензинѣ.		Окрашивается въ темно-красный цв тъ; остатокъ синевато-красный.
Фіолетовая.	Тоже.	Также, какъ и при красной краскѣ.	Также, какъ и при красной краскѣ, только остатокъ фіолетовый.	Окрашивается въ синеватый цвѣтъ; остатокъ фіолетовый.	Окрашивается въ сине-фіолет. цвѣтъ; остатокъ также фіолетовый.	Окрашивается въ темный фіолетово-красный цвѣтъ; остатокъ фіолетовый.
Новая фіолетовая.	Тоже.	Ничего.	Ничего.	Только слѣды.		Извлекаетъ менѣе, чѣмъ изъ кислой жидкости; остатокъ такой-же, какъ при послѣдней.
Синяя, нерастворимая.	Нечистый (грязный).	Окрашивается въ красно-бурый цвѣтъ, остатокъ синеватый.	Относятся, какъ петролевый эѳиръ.			Растворяетъ болѣе; въ остальномъ также, какъ петролевый эѳиръ.
Синяя, растворимая.	Красноватый.	Ничего.	Извлекаютъ очень мало.			Окрашивается въ желтоватый цвѣтъ и даетъ синій остатокъ.
Желтая.	Темнобурый.	Въ началѣ желтый растворъ, снова выдѣляющій краску впослѣдствіи и дѣлающійся безцвѣтн.	Извлекаетъ слѣды.	Окрашивается въ желтый цвѣтъ, но извлекаетъ мало.	Также, какъ бензинъ.	Извлекаетъ менѣе, чѣмъ изъ кислой жидкости, окрашивается въ желтый цвѣтъ; остатокъ желтый.
Оранжевая.	Бурый.	Ничего.	Тоже.	Окрашивается въ желтый цв. и даетъ незначительн. желт. остатокъ.	Тоже.	Извлекаетъ менѣе энергично, чѣмъ изъ кислаго раствора.
Бурая-гаванна.	Свѣтлобурый и нечистый.	Получаетъ флюоресценцію въ зеленый цвѣтъ. Остатокъ буроватый.	Также, какъ петролевый эѳиръ.	Извлекаютъ менѣе, чѣмъ бензинъ.		Становится темнобурымъ, флюоресцирующимъ въ зеленый цвѣтъ; остатокъ бурый.
Везувинъ.	Свѣтлобурый.	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.	Великолѣпный пурпуровый.	Только примѣси.		Окрашивается въ блѣдножелтоватый цвѣтъ. Остатокъ красно-бурый; при обработкѣ NHз становится пурпуровымъ.	Извлекаетъ менѣе, чѣмъ изъ кислой жидкости.	Окрашивается въ малиново-красный цвѣтъ; остатокъ, какъ при эѳирѣ.

§ 289. Краткое описаніе отношенія разбираемыхъ красокъ къ важнѣйшимъ реактивамъ на алкалоиды я привожу въ слѣдующей таблицѣ:

Названіе анилиновыхъ красокъ.	Концентрированная сѣрная кислота.	Оффицинальная азотная кислота.	Ѣдкій амміякъ.	Въ жидкости, подкисленной сѣрной кислотой, даютъ: Іодъ.	Двойная соль іодистаго калія и іодистаго висмута.	Двойная соль іодистаго калія и іодистой ртути.	Дубильная кислота.	Въ солянок. раств. даютъ: Хлор. платина.	Хлористое золото.
Красная.	Желтый растворъ.	Растворъ зеленый, затѣмъ бурый, при разведеніи снова красный.	Краснофіолетовый растворъ, быстро обезцвѣчивающійся.	Зеленоватое окрашиваніе.	Никакого или незначительный осадокъ.	Фіолетово-красный осадокъ.	Никакой мути.	Никакого осадка.	Зеленоватый осад.
Фіолетовая.	Темно-желтый растворъ, доходящій до бураго.	Растворъ бурый, затѣмъ темный смарагдово-зеленый; при разведеніи красновато-бурый.	Растворъ бурый, затѣмъ почти безцвѣтный.	Тоже.	Черноватый осадокъ.	Синій осадокъ.		Тоже.	Черноватый осад.
Новая фіолетовая.	Кровяно-красный растворъ.	Темно-синій растворъ.	Растворъ фіолетовый, позднѣе необезцвѣчивающійся.	Тоже.	Никакого осадка.	Никакого осадка.		Никакой мути.	Никакого осадка.
Нерастворимая синяя.	Кровяно-красное окрашиваніе, доходящее до бураго.	Синій растворъ.	Безцвѣтный растворъ.	Тоже.					
Растворимая синяя.	Тоже.	Тоже.	Тоже.	Буровое окрашиваніе.					
Желтая.	Желтый растворъ.	Желтоватый растворъ.	Оранжевый растворъ.	Никакого осадка.		Слабая муть.	Слабая муть.		
Пикриновая кислота.	Буровато-красный растворъ.	Желтый растворъ.	Желтый растворъ.	Тоже.		Никакого осадка.	Никакой мути.	Никакой мути.	
Стифниновая кислота.	Растворъ почти безцвѣтный.	Безцвѣтный растворъ.	Тоже.	Тоже.					
Хризаминовая кислота.	Растворяетъ съ выдѣленіемъ фіолетоваго порошка.	Желтовато-зеленый растворъ.	Красный растворъ.	Тоже.					
Оранжевая.	Буроватый растворъ.	Блѣдно-желтоватый растворъ.	Красноватый растворъ.	Тоже.		Слабая муть.	Слабая муть.		
Бурая-гаванна.	Не дѣлаетъ краски темнѣе.	Бурый растворъ.	Растворяетъ трудно; растворъ буроватый.	Никакого осадка, но красное окрашиваніе.	При извлеченіи краски изъ амміячнаго раствора, бурый осадокъ.	Красно-бурый осадокъ.	Бурый осадокъ.	Бурый осадокъ.	Бурый осадокъ.
Везувинъ.	Бурый растворъ.	Растворъ кровяно-красный, позднѣе красновато-бурый.	Бурый растворъ (растворяетъ легко).	Тоже.	Тоже.	Бурый осадокъ.	Тоже.		
Кораллинъ.	Желтый растворъ.	Желтый растворъ.	Пурпуровый растворъ.	Никакого осадка.	Никакого осадка.	Никакой мути.	Слабая муть.	Никак. мути.	Никак. мути.

Характеристическія свойства важнѣйшихъ безазотистыхъ ядовъ этой группы.

Дигиталинъ, дигиталеинъ 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. Относительно *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. Нативелль [2]) впослѣдствіи показалъ, что первый есть смѣсь недѣйствующаго кристаллическаго вещества, дѣйствующаго кристаллическаго тѣла, нерастворимаго въ водѣ, но растворимаго въ эѳирѣ, и небольшаго количества аморфнаго, въ водѣ растворимаго, вещества. Этимъ двумъ послѣднимъ обязанъ препаратъ своею дѣйствительностью. Нативелль называетъ первое *дигиталиномъ*, а второе *дигиталеиномъ*. 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 дигиталеинъ. Относительно частностей нашихъ опытовъ я отсылаю къ Beiträge zur gerichtl. Che-

[1]) Гомолль отвергаетъ ихъ глюкозидный характеръ. См. L'Union médicale, nouv. sér., т. XII, стр. 556 и 581.

[2]) Moniteur scientif., 1867. Journal de pharm. et de chimie, т. 79, стр. 255. Кристаллическій дигиталинъ видѣли, прочемъ, уже Гомолль и Козманнъ.

mie, стр. 25, и къ диссертаціи Брандта: Experim. Stud. über d. for. Chemie d. Digitalis etc., Dorpat, 1869. Мнѣніе Энгельгардта о существованіи въ дигиталинѣ летучаго алкалоида не подтвердилось.

§ 292. *О дѣйствіи* дигиталина и *дигиталеина* 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 бо́льшей 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 кошекъ. 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 дигиталеинъ. Они оба переходятъ въ кровь очень медленно и, кажется, разлагаются въ ней бо́льшею частію очень быстро, такъ что кровь и органы обильные ею не представляютъ послѣ смерти хорошихъ объэктовъ 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 присутсвіе въ немъ дигиталина.

§ 293. Что касается до *химическихъ свойствъ* дигиталина и дигиталеина, то я могу сказать слѣдующее. Дигиталеинъ, по моимъ наблюденіямъ, не переходитъ въ петролевый эѳиръ изъ кислыхъ растворовъ, но переходитъ въ эѳиръ и бензинъ; слѣдовательно, онъ примыкаетъ въ этомъ отношеніи къ коффеину и др. алкалоидамъ. Хлороформъ и амиловый алкоголь извлекаютъ часть дигиталина изъ кислаго раствора; дигиталеинъ 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 эѳиромъ и оставшуюся бо́льшую часть дигиталина обработываютъ теплымъ бензиномъ. Затѣмъ изъ остатка, много разъ промытаго бензиномъ, отдѣляютъ хлороформомъ дигиталеинъ. При этомъ оказалось, что для опредѣленія вышеупомянутыхъ тѣлъ, объэктъ обработывается 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 объэктъ предварительно пропитываютъ крѣпкой уксусной кислотою и затѣмъ извлекаютъ водою. Этотъ послѣдній пріемъ я рекомендую вездѣ, гдѣ хотятъ какой-либо органъ испытать непосредственно на составныя части наперсточной травы.

§ 294. Для *выдѣленія* французскаго дигиталина изъ органическихъ смѣсей Гомолль предложилъ слѣдующій способъ. Смѣсь процѣживаютъ, отдѣленную плотную часть высушиваютъ, растираютъ и извлекаютъ алкоголемъ (2—3 раза). Жидкая же часть смѣси взбалтывается съ хлороформомъ, хлороформъ выпаривають, и остатокъ точно также растворяютъ въ алкоголѣ. Объ спиртныя жидкости смѣшиваются и настаиваются 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 обработывается 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 дигиталеинъ уже отдѣленными другъ отъ друга.

Способы Тардьё и Руссена (въ дѣлѣ Померэ), а также и способъ, употребленный Грандо, имѣютъ только историческое значеніе, уже и потому, что они не доставляютъ ни дигиталина, ни дигиталеина, 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 эѳиромъ изъ кислаго раствора, см. у Отто въ 3° изд. его Ausmittelung 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 нагрѣваніи онъ плавится въ безцвѣтную массу, которая буреетъ 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 $^1/_{12}$ часть своего вѣса, кипящій алкоголь около половины, образуя растворъ горькаго вкуса. Водный спиртъ растворяетъ менѣе, чѣмъ крѣпкій. Безводный эѳиръ и бензинъ—мало, хлороформъ даже на холоду во всякой пропорціи.

Дигиталеинъ. Легко растворимъ въ водѣ, точно также и въ водномъ спиртѣ, труднѣе въ крѣпкомъ алкоголѣ и эѳирѣ. Его растворы остры и горьки на вкусъ. Въ бензинѣ нерастворимъ, въ хлороформѣ легко, въ особенности при взбалтываніи. Кристаллическій дигиталеинъ окрашивается соляною кислотой въ зеленый цвѣтъ, аморфный дигиталеинъ въ зеленовато-бурый. Сѣрная кислота растворяетъ дигиталинъ; растворъ отъ дѣйствія паровъ брома становится смородино-краснымъ, разведеннымъ водою—изумрудно-зеленымъ. Дигиталеинъ 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 небольшаго количества галлусовой кислоты красное окрашиваніе съ сѣрной кислотою становится рѣзче. Сахаръ, выдѣляющійся изъ дигиталина, даетъ петтенкоферовскую реакцію, которая точно также наступаетъ и при многихъ другихъ глюкозидахъ.

Остальныя 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 разнится еще по своему отношенію къ сѣрной и горячей соляной кислотамъ. Реакція на соланинъ проявляется только при значительно бо́льшемъ разведеніи бромовой водою. (Другое отличіе съ іодовою водой). Реакція съ дельфининомъ исчезаетъ гораздо быстрѣе и, кромѣ того, дельфининъ легко растворимъ въ безводномъ эѳирѣ. Физіологическая 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 дигиталеинѣ продѣлать физіологическую реакцію. Уже при 0,0012 грм., впрыснутаго 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 физіологическому дѣйствію 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 Кути де ла Померэ въ судебно-медицинскомъ отношеніи Е. Целикана и сообщенія Фаггэ и Стевенсона въ Pharm. Zeitschr. f. Russland., Jahrg. 6, стр. 189. Pharmaceutical Journ. and Transactions, т. 7, стр. 421.

затѣмъ становится краснобурымъ и отъ прибавленія небольшаго 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 сѣрной кислотой окрашивается бромомъ не въ пурпуровый, а бо́льшею 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 порціяхъ, обработанныхъ сѣрной кислотой и бромомъ, въ которыхъ позднѣе по краямъ часоваго 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, физіологическаго дѣйствія. На реактивъ Фрёде 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 florum convallariae. Изъ вытяжки, приготовленной уксусной кислотой и водой, очищенной алкоголемъ, петролевый эѳиръ извлекъ слѣды безцвѣтнаго бѣлаго вещества, съ запахомъ ландышей, которое съ концентрированной сѣрной кислотой и реактивомъ Фрёде давало бурое окрашиваніе, съ сѣрной кислотой и бромомъ не краснѣло, а съ соляной не окрашивалось вовсе. Бензинъ извлекъ бо́льшія количества, оставшіяся аморфными. И эти массы отъ сѣрной кислоты и реактива Фрёде только бурѣли. Подобно бензину дѣйствовалъ и хлороформъ. Амиловый алкоголь извлекъ еще бо́льшія количества, оставшіяся послѣ выпариванія бурыми; отъ прибавленія сѣрной кислоты и реактива Фрёде они сначала желтѣли, а потомъ опять становились бурыми; сѣрная кислота и бромъ не окрашивали ихъ въ красный цвѣтъ. Изъ подщелоченной затѣмъ вытяжки петролевый эѳиръ и бензинъ не извлекали дѣйствующихъ составныхъ частей, но амиловый алкоголь извлекъ вещества, отвѣчавшія по своимъ реакціямъ конвалламарину. Изъ различныхъ вытяжекъ, бензинныя, 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 впрыскиваніе, 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 конвалламарина, то другой опытъ съ чистымъ глюкозидомъ показалъ мнѣ, что это во всякомъ случаѣ зависѣло отъ извлеченныхъ нечистотъ, ибо въ то время, какъ въ петролевый эѳиръ и бензинъ переходили изъ кислаго раствора только едва слѣды конвалламарина, хлороформъ и въ особенности амиловый алкоголь извлекали большія 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 физіологическую реакцію, но съ сѣрной кислотой и бромомъ ея не дастъ. Я еще разъ обращаю вниманіе, что при конвалламаринѣ 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 остонавливается въ діастолѣ. Здѣсь я еще разъ указываю на реакціи 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 Кёллеромъ. Продажный сапонинъ даетъ также иногда отъ сѣрной кислоты и брома реакцію, сходную съ реакціею 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 небольшаго количества сѣрной кислоты и брома, я замѣтилъ синее окрашиваніе, отъ прибавленія же нѣсколько бо́льшаго количества—фіолетовое и, наконецъ, красное,

при еще бо́льшемъ количествѣ тотчасъ синее окрашиваніе. При той-же пробѣ я замѣтилъ, что онъ и въ чистой концентрированной сѣрной кислотѣ растворялся бурымъ цвѣтомъ, а затѣмъ при стояніи на воздухѣ становился съ краевъ синефіолетовымъ. Ди-и тригидратъ сѣрной кислоты окрашивали этотъ сапонинъ сначала сдва, а потомъ въ прекрасный пурпуровый цвѣтъ. Отъ реактива Фрёде онъ бурѣлъ, но впослѣдствіи 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, бо́льшимъ 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 эѳиромъ, котораго остатокъ желтѣлъ отъ сѣрной кислоты, а отъ брома становился затѣмъ свѣтлорозовымъ. Азотная кислота просвѣтлила его растворъ въ сѣрной кислотѣ. Реактивъ Фрёде растворялъ его грязнобурымъ цвѣтомъ. Бензинъ извлекалъ изъ кислой водной вытяжки бо́льшія количества его; остатокъ этого извлеченія *содержался по отношенію къ сѣрной кислотѣ и брому, какъ вещество, добытое подобнымъ-же образомъ изъ наперстянки.* Реактивъ Фрёде бурѣлъ отъ него. Амиловый алкоголь и хлороформъ извлекали еще бо́льшія 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 впослѣдствіи, 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, обработывался 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 физіологическія различія заключаются, между прочимъ, въ мѣстномъ дѣйствіи (мѣстная анэстезія), о чемъ можно найти у Бухгейма и Эйзенменгера, а также у Кёллера [1]). Названныя 4 растворяющія жидкости извлекали и изъ подщелоченной амміякомъ вытяжки мыльнаго корня, вещества, сходныя съ извлеченными изъ кислой. Петролевый эѳиръ ничего не могъ извлечь изъ подкисленнаго уксусной кислотой воднаго раствора возможно чистаго сапонина. Бензинъ извлекъ небольшое количество вещества, бурѣвшаго отъ сѣрной кислоты, а отъ сѣрной кислоты съ бромомъ становившагося постепенно красноватымъ. Амиловый алкоголь извлекалъ много; его остатокъ 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-синеродистымъ и роданистымъ каліемъ 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 возстановляется; 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 нагрѣваніи съ фосфорной кислотой не наступаетъ, по Кёллеру, никакого измѣненія въ цвѣтѣ, что можетъ быть взято во вниманіе при отличіи отъ дигиталина и дигиталеина.

Изъ 30 грм. мыльнаго корня, подвергнутыхъ мною обработкѣ, спеціяльно рекомендуемой для опредѣленія дигиталина, я получилъ изъ кислаго раствора петролевымъ эѳиромъ небольшое количество безцвѣтнаго вещества, которое съ сѣрной кислотой сначала бурѣло, потомъ краснѣло; съ реактивомъ Фрёде, съ

[1]) См. Die locale Anaesthesirung durch Saponin, v. *П. 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 бурымъ, съ краевъ постепенно становившимся пурпуровымъ, цвѣтомъ. Отъ прибавленія воды растворъ сѣрной кислоты тотчасъ принималъ красивое красное, отъ сѣрной кислоты и брома фіолетовое, отъ реактива Фрёде 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 quillayae 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 алкогольный—съ 40 на 36. Вытяжки, бензинная и приготовленная изъ щелочнаго раствора, помощію амиловаго алкоголя, вызывали физіологическое дѣйствіе.

Отсюда ясно, что нельзя смѣшать отравленіе наперстянкой съ отравленіемъ отъ сапонина, сапонаріи и quillaya. 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 физіологическое

дѣйствіе. Впрочемъ, въ послѣдніе годы произошло нѣсколько случаевъ отравленія отварами мыльнаго корня и quillaya.

§ 300. *Сенегинъ*, химическая тождественность котораго съ сапониномъ для меня вовсе недоказана, дѣйствуетъ, по Пеликану, подобно сапонину, добытому изъ мыльнаго корня и корки quillayae, 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 Фрёде, 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 сенеги, обработанныхъ мною по моему способу для опредѣленія алкалоидовъ, я получилъ вытяжки, какъ изъ мыльнаго корня. Амиловый алкоголь и хлороформъ извлекали большія массы аморфнаго вещества, дававшаго реакцію съ бромомъ весьма неясно и съ реактивомъ Фрёде постепенно окрашивавшагося съ краевъ фіолетово. Остатки отъ взбалтыванія съ хлороформомъ и амиловымъ спиртомъ давали съ сѣрной 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 сенеги съ водою и уксусной кислотой, реагировала очень сходно съ вытяжкою, приготовленною съ водою, содержавшею сѣрную кислоту. Реакція сенегина являлась особенно ясно съ остатками извлеченія амиловымъ алкоголемъ, полученными, какъ изъ кислыхъ, такъ и изъ щелочныхъ растворовъ. Физіологическое 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 *смиляцинѣ*, что онъ дѣйствуетъ подобно сапонину, хотя слабѣе. И это вещество, глюкозиднаго характера котораго Гиршгорнъ не признаетъ, растворяется въ сѣрной кислотѣ и реактивѣ Фрёде сначала бурымъ, 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. *сарсапарилли*, обработанные тѣмъ-же способомъ, какъ и при добываніи дигиталина, дали вытяжки съ петролевымъ эѳиромъ и бензиномъ, неоказывавшія реакцій на смилацинъ. Но отъ вытяжекъ, полученныхъ хлороформомъ и особенно амиловымъ алкоголемъ, эти реакціи наступали. Послѣднія двѣ дѣйствовали и физіологически. 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 Гомолль для открытія дигиталина. Граціолинъ, однако-же, извлекается легко хлороформомъ и бензиномъ изъ кислаго раствора. Выдѣленный ядъ можетъ быть очищенъ безводнымъ эѳиромъ, въ которомъ онъ не растворяется.

Граціолинъ есть бѣлое кристаллическое тѣло, растворимое въ кипящей водѣ и алкоголѣ, горькое на вкусъ; при одночасовомъ кипѣніи разлагается на сахаръ, граціоларетинъ и граціолетинъ. Сѣрная кислота даетъ сначала оранжевый, потомъ красный растворъ, отъ реактива Фрёде 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 граціолинѣ только на мгновеніе красноватое окрашиваніе, переходящее скоро затѣмъ опять въ оранжевое.

Пикротоксинъ.

§ 303. *Пикротоксинъ* есть дѣйствующая часть кукольвана (ягоды отъ anamirta coculus Wight и Arnott), извѣстнаго въ продажѣ подъ именемъ cocculi indici (ягоды и сѣмена cocculi). Отравленій имъ съ смертельнымъ исходомъ не наблюдалось еще на людяхъ. Кукольванъ употребляется, какъ подмѣсь 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 матеріялѣ находится еще и другое ядовитое вещество, но надлежащихъ изслѣдованій о немъ еще не имѣется.

§ 304. О *симптомахъ* при отравленіяхъ см. Тшуди: 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 Герапатъ [1]) даетъ способъ, который основанъ на томъ-же принципѣ, какъ и выдѣленіе стрихнина по Гофману Грээму. 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 вполнѣ 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 эѳиръ [4]). Шмидтъ выпариваетъ испытуемое пиво до густоты сиропа и разбавляетъ его потомъ такимъ количествомъ теплой воды, что получается растворъ едва жидкій, нетянущійся и неклейкій, къ которому тотчасъ прибавляется хорошій животный уголь (отъ 5 до 6 грм. на бутылку пива). Смѣсь настаивается нѣсколько часовъ, фильтруется, уголь промывается и къ слегка нагрѣтому фильтрату прибавляется основный уксусно-кислый свинецъ до тѣхъ поръ, пока не перестанетъ появляться осадокъ. Отфильтрованная жидкость [5]), объемъ которой равняется, приблизительно, $^1/_3$ взятаго пива, взбалтывается продолжительное время съ 5 — 10 % амиловаго алкоголя. Давъ достаточное время отстояться, онъ сливается, и операція повторяется съ новымъ количествомъ амиловаго алкоголя. Смѣшанныя затѣмъ, амилово-алкогольныя вытяжки выпариваются при умѣренной 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 эѳиромъ, который растворяетъ пикротоксинъ, остающійся послѣ выпари-

[1]) *Hill Hassall*, Food and its adulterations, London, 1855, стр. 630.

[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 эѳиръ изъ кислой воды доказалъ, между прочимъ, уже *Гюнкель*. См. Arch. f. Pharm., т. 14, стр. 144.

[5]) Если послѣ этого она будетъ всё-таки темнаго цвѣта, то слѣдуетъ повторить обработку углемъ.

ванія эѳира. Чтобы получить его совершенно чистымъ и въ присущей ему кристаллической формѣ, его можно повторно перекристаллизовать изъ разведеннаго алкоголя и воды и еще разъ извлечь эѳиромъ изъ кислаго водпаго 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 пріемъ при изслѣдованіи темныхъ сортовъ пива (портеръ и т. п.) оказалъ мнѣ значительныя услуги. Образовавшійся сѣрнистый свинецъ можно впослѣдствіи вымыть, высушить и выварить эѳиромъ, чтобы извлечь случайно увлеченный пикротоксинъ. Тоже самое я совѣтую предпринять и съ углемъ, которымъ обезцвѣчивалась жидкость.

Впослѣдствіи я пробовалъ совершенно обойтись безъ угля. Изъ пива, выпареннаго до густоты сиропа, прибавленіемъ 4—5 объемовъ 90—94% алкоголя были выдѣлены осаждаемыя послѣднимъ вещества. Смѣсь оставлялась на 24 часа при низкой температ., фильтровалась, алкоголь отгонялся отъ фильтрата, а остатокъ отъ дестиллята, 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 эѳиръ) 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 эѳиръ, также и Кёллеръ, на токсикологическія замѣтки о пикротоксинѣ котораго я

[1]) А не пикротоксинъ, заключающійся въ 10—12 грм. кукольвана, какъ это говоритъ Отто. См. первый оттискъ работы въ Pharmaceutische Zeitschrift.

обращаю вниманіе читателя [1]). О способѣ, недавно мною употребленномъ вмѣстѣ съ Юндзилемъ 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 обработываніе кислой жидкости амиловымъ алкоголемъ было почему бы то ни было пропущено. Пикротоксинъ окрашиваетъ Фрёдевскій реактивъ желтымъ цвѣтомъ. *Теоброминъ* отличается отъ него реакціею на хлорную воду и амміякъ, *папаверинъ* и *нарцеинъ* реакціею на сѣрную кислоту.

§ 307. Пикротоксинъ кристаллизуется изъ воды, а особенно изъ алкоголя, безцвѣтными, гибкими, четырехсторонними призмами, которыя соединяются часто въ пучки и обладаютъ шелковымъ блескомъ [2]) Онъ не разлагается на воздухѣ, растворимъ въ 150 чч. холодной и 25 чч. кипящей воды, легко растворимъ въ подкисленной водѣ, спиртѣ, и эѳирѣ, амиловомъ алкоголѣ и хлороформѣ. Ѣдкій амміякъ растворяетъ его также. Пикротоксинъ—нейтральной реакціи, очень горькаго вкуса. Въ теплѣ сплавляется въ желтую массу, при болѣе высокой температурѣ выдѣляетъ 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, употреблять объективныя стекла, въ серединѣ которыхъ вышлифовано небольшое углубленіе. Покрывъ его тонкимъ стеклышкомъ, мы замедляемъ настолько испареніе, что этимъ дается возможность образованію лучшихъ кристалловъ. Эргардъ (l. c.) замѣтилъ, что водный растворъ пикротоксина, будучи подкисленъ азотной, сѣрной, іодоводородной кислотой и іодомъ, даетъ при выпариваніи рѣзко образованные кристаллы, которые онъ и нарисовалъ. Я оставляю нерѣшеннымъ, наблюдалъ ли онъ при этомъ продукты разложенія или кристаллы пикротоксина, образованіе которыхъ было замедлено присутствовавшими веществами, отчего формы ихъ вышли такъ правильны. Но нельзя говорить о сѣрнокисломъ 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 бо́льшаго же количества въ бурый. Пикротоксинъ возстановляетъ щелочной растворъ мѣди; растворъ іода не осаждаетъ его. Реакція, сообщенная Ланглейемъ [1]), не должна быть приписана, какъ онъ увѣряетъ, постороннимъ примѣсямъ, а присуща, какъ и Кёллеръ говоритъ, самому пикротоксину. По Ланглейю слѣдуетъ предполагаемый пикротоксинъ смѣшать съ тройнымъ количествомъ селитры, смѣсь увлажить сѣрной кислотой и развести избыткомъ крѣпкаго натроннаго щелока, при чемъ образуется непрочное кирпичнокрасное окрашиваніе. Стрихнинъ не даетъ такой реакціи.

§ 308. Я не имѣю наблюденій относительно *открытія* пикротоксина въ *животномъ организмѣ*, но вышеупомянутаго достаточно, чтобы съумѣть найтись въ данномъ случаѣ.

Сантонинъ.

§ 309. Эта составная часть такъ называемаго цитварнаго сѣмени (flores, ошибочно semina cinae, невполнѣ развитыя цвѣточныя почки различныхъ видовъ artemisiae, но не отъ artemisia Wahliana Kostelezky и artemisia Sieberi Bes.) теперь въ большомъ употребленіи въ медицинѣ, какъ глистогонное средство [2]). Здѣсь слѣдуетъ указать на сантонинъ, такъ какъ, въ самомъ дѣлѣ, въ недавнее время были замѣчены опасныя явленія [3]) 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 *Кёлера* 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, обусловливающаго эту реакцію, требуетъ еще дальнѣйшей 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 холоду, растворимъ очень трудно, легче въ алкоголѣ (при 17° въ 43 ч. уд. в. 0,848, при 80° въ 2,7 частяхъ) и въ хлороформѣ (4,35 частяхъ). Эѳиръ также растворяетъ небольшія количества его (при обыкновенной температурѣ приблизительно 1,7%); разведенныя кислоты не увеличиваютъ 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 нагрѣваніи (Витштейнъ), но при охлажденіи раствора также выдѣляютъ безцвѣтные кристалы. 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 окрашиваніе жидкости, которое исчезаетъ по совершенномъ раствореніи сантонина. Алкогольный растворъ его отклоняетъ плоскость поляризаціи влѣво $(\alpha)\,j = -230°$. При нагрѣваніи его до 169°—170° онъ плавится и при охлажденіи представляетъ кристаллическое вещество. Нагрѣвъ нѣсколько выше, получаютъ массу, при охлажденіи некристалличную, но способность которой къ кристаллизаціи при продолжительномъ нагрѣваніи до 40—50°, а также отъ вліянія паровъ спирта и эѳира, равно какъ и отъ смачиванія соляной, уксусной кислотами и проч. возвращается вновь. Немного выше своей точки плавленія сантонинъ улетучивается въ видѣ бѣлыхъ паровъ, сгущающихся въ безцвѣтныя иглы. Быстро нагрѣтый сантонинъ, а также его соли буреютъ, и охлажденная масса даетъ съ алкоголемъ красный растворъ. Марганцовокислое и хромокислое кали въ присутствіи сѣрной кислоты медленно разлагаются сантониномъ.

Сантонинъ обладаетъ свойствами слабой кислоты. Въ растворахъ свободныхъ щелочей получаются при охлажденіи соединенія на подобіе солей, растворимыя въ водѣ. Изъ этихъ растворовъ сантонинъ постепенно осаждается отъ прибавленія кислотъ. Хлористый кальцій, уксуснокислый свинецъ, желѣзный купоросъ, хлорное желѣзо, мѣдный купоросъ, азотнокислая закись ртути выдѣляютъ изъ неслишкомъ разведенныхъ растворовъ соли сантонина соотвѣтствующихъ основаній. 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. Chemisb. Centralbl., 10, стр. 1094, дальше, *Kraus*, Ueber Wirkungen des Santonins, Tübingen, 1869 и *Eckmann* въ Upsala Läkareförl, т. V, стр. 237.

дѣленіи 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, эоиръ 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 пиперинъ.

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 пикриновою кислотою 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 алкоголѣ 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. u. 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 насѣкомыхъ 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.

Шпанскими мушками часто производились и производятся нерѣдко 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 абортивнаго дѣйствія. Я 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 калійной, натронной и магнезіяльной солей въ особенности имѣютъ такое-же нарывное дѣйствіе, какъ и самъ кантаридинъ.

§ 313. Между *явленіями* [2]) отравленія отъ внутренняго пріема кантаридина или шпанскихъ 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, пищепроводѣ, желудкѣ 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 серьёзныя послѣдствія.

[2]) Подробнѣе объ этомъ я сообщилъ въ Pharmaceutische Zeitschr. f. Russland, Jahrg. VI, ст. I, и Beiträge zur gerichtlichen Chemie, стр. 234.

яда доказывается 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 мочеиспускательнаго 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 принимали 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 организмѣ. Опытами, произведенными мною или моими учениками [1]), доказано, что кантаридинъ есть настоящая органическая кислота, довольно легко растворимая въ амміякѣ, калійномъ 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, магнезіи, глиноземa и тяжелыхъ металловъ, хотя по бо́льшой части и очень трудно, но не совсѣмъ нерастворимы. Растворъ поваренной соли, помѣщенный вмѣстѣ съ кантаридиномъ въ діализаторъ изъ животной перепонки, обусловливаетъ переходъ въ 24 часа такого количества кантаридина, что имъ можно произвести значительные пузырки. Симптомы, замѣченные нами при отравленіи кантаридиномъ, допускаютъ возможность быстраго перехода его въ кровь. Кажется, что, какъ кислые, такъ и щелочные пищеварительные соки значительно способствуютъ его всасыванію.

Относительно того, что такой переходъ неизмѣненнаго кантаридина дѣйствительно существуетъ, что этотъ ядъ даже частію выдѣляется мочею, и что воспаленія почекъ, пузыря и

[1]) См. Архивъ Суд. Мед. и Общ. Гигіены, т. I, Pharm. Zeitschr. f. Russl., т. III, стр. 165 и т. VI, стр. 1 и 143.—*Blum*, Beiträge zur Kenntniss des Cantharidins, Magist.-Dissertation, Dorpat, 1865.—*Radecky*, Die Cantharidinvergiftung, Doctordissert., Dorpat, 1866. *Малинъ*, Die Salze d. Cantharidins mit unorg. Basis, Magist.-Dissert., Dorpat, 1866.

мочеиспускательнаго канала вполнѣ объясняются присутствіемъ кантаридина въ мочѣ, для всего этого уже существуютъ необходимыя доказательства [1]).

Точно также, какъ изъ крови и мочи, мы выдѣляли ядъ изъ печени, почекъ, сердца, мозга, мышцъ, а въ особенности изъ содержимаго желудка, кишекъ и испражненій отравленныхъ животныхъ. Въ вышеупомянутыхъ органахъ ядъ открывался и при подкожномъ введеніи. Такъ какъ при отравленіяхъ кантаридиномъ, на сколько они были изслѣдованы, калъ и содержимое нижнихъ частей кишекъ содержали всегда кантаридинъ, коль скоро остатки зеленыхъ крыльевъ доказывали, что ядовитое вещество проникало и туда, то при химическомъ изслѣдованіи должно обращать вниманіе и на эти объекты, такъ какъ полнаго всасыванія не происходитъ въ кишечникѣ. Кантаридинъ могъ только тогда быть открытъ въ мочѣ, когда она реагировала щелочно и содержала бѣлокъ. Я никогда не могъ открыть кантаридина въ содержимомъ пузыря послѣ мушки; напротивъ, присутствіе его въ мочѣ послѣ наружнаго употребленія emplastri или unguenti cantharidum можетъ быть доказано неоспоримо. Петтенкоферъ тоже уже прежде доказалъ присутствіе нарывнаго вещества въ крови мальчика, которому незадолго передъ смертію была поставлена мушка на позвоночникъ. Относительно степени 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 бо́льшемъ 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 выдѣлить 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 *Радецкаго* и др., Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 6, стр. 1.

не смотря на то, что онъ у нихъ всасывается и впослѣдствіи выдѣляется, остается, по видимому, безъ всякаго вліянія (ежъ, курицы, индюки и лягушки). Въ мышцахъ куриць, кормленныхъ 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 находиться въ объэктѣ для изслѣдованія свободнымъ и растворимымъ въ эѳирѣ (хлороформѣ); поэтому довольствовались тѣмъ, что объэктъ высушивали, толкли и обработывали эѳиромъ [1]), или же, если предметъ изслѣдованія была жидкость, взбалтывали прямо съ эѳиромъ и хлороформомъ [2]). Такой способъ обработыванія не даетъ даже всего кантаридина, заключеннаго въ шпанскихъ мушкахъ.

Ф. и А. Гуземанъ предлагаютъ въ своемъ руководствѣ способъ отдѣленія кантаридина. Они высушиваютъ изслѣдуемый объэктъ, растираютъ его и извлекаютъ алкоголемъ съ эѳиромъ. Полученная такимъ образомъ вытяжка выпаривается до небольшаго объема, прибавленіемъ магнезіи превращается въ сухую массу и повторно обработывается эѳиромъ. Послѣ выпариванія эѳирнаго раствора долженъ остаться кантаридинъ.

Помимо того, что нѣкоторыя соли кантаридина нерастворимы въ смѣси эѳира съ алкоголемъ, я долженъ еще сказать противъ этого способа, что кантаридинъ, будучи смѣшанъ съ магнезіей, превращается въ соль магнезіи, если не всегда весь, то всё-таки бо́льшею частію; соль же эта въ эѳирѣ 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 соединеній, онъ растворяется

[1]) См., напр., *Barruel*, въ Annales d'Hyg. publ., 1835, т. 13, стр. 455. Онъ нашелъ его такимъ образомъ въ шоколадѣ и въ одномъ спиртномъ напиткѣ.

[2]) Tichborne въ Wittstein's Vierteljahrschr., 1864, т. 13, стр. 429.

легче. Въ теплой водѣ, въ растворахъ поваренной соли, разведенныхъ кислотахъ онъ легче растворимъ, нежели въ холодной дестиллированной водѣ. Бензинъ, эѳиръ, 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 объэкта настаиваніемъ 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 эѳиромъ, ни хлороформомъ и т. д. До сихъ поръ я знаю только одну соль, которая растворима въ хлороформѣ (съ окисью хрома). Кантаридинъ выдѣляется изъ своихъ калійныхъ и натронныхъ солей болѣе крѣпкими кислотами. Только при дѣйствіи амміяка, 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 калійномъ растворѣ кантаридина находятся одновременно и жирныя кислоты, то, по насыщеніи раствора сѣрной кислотой, кантаридинъ остается въ жидкости. Спиртная вытяжка шпанскихъ мухъ, разбавленная водою, содержащею 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 низшей температурѣ. Дальнѣйшія сообщенія объ этомъ представилъ Реннардъ [1]).

Для *отдѣленія* кантаридина можно поступать слѣдующимъ образомъ:

[1]) *Rennard*, Das wirksame Princip im wässrigen Destillate der Cantharіden, Dissert., Dorpat, 1871.

Изслѣдуемыя вещества размельчаются, если они не представляютъ уже однообразной смѣси, фарфоровымъ пестомъ и превращаются съ жженою магнезіею и, если необходимо, водою въ однообразную кашицу, которая затѣмъ высушивается въ водяной банѣ. Полученный остатокъ освобождается взбалтываніемъ съ эѳиромъ, хлороформомъ и бензиномъ отъ веществъ, растворимыхъ въ нихъ. Эѳирный, хлороформный и бензинный растворы сначала сохраняются, чтобы впослѣдствіи выпарить сообща и изслѣдовать потомъ на нарывную способность. Нерастворимый остатокъ насыщается разведенной сѣрной кислотой (1 : 8 —10), кипятится съ нею, приблизительно, 3 минуты, затѣмъ процѣживается. Жидкая часть, если въ ней заключается большое количество жировъ, оставляется, всплывшій на поверхность слой жира удаляется, и жидкость затѣмъ продолжительно взбалтывается съ хлороформомъ ($^1/_4$—$^1/_3$ объема). Хлороформъ сливается, взбалтываніе производится съ новымъ количествомъ, и смѣшанные хлороформные растворы взбалтываются еще разъ или два съ дестиллированною водою, чтобы удалить растворенную сѣрную кислоту. Затѣмъ хлороформъ отгоняется при возможно низшей температурѣ. Твердая часть массы, прокипяченная съ сѣрной кислотой и оставшаяся на цѣдилкѣ, 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 количествъ яда. Но, если его содержится только 0,00014 грм., то уже и этого количества достаточно, чтобы вызвать образованіе пузырей на кожѣ человѣка. Когда же въ полученномъ остаткѣ нѣтъ жировъ, то передъ испытаніемъ на нарывную способность прибавляютъ нѣсколько капель миндальнаго масла. Этотъ способъ можетъ быть укороченъ, если не требуется извлечь всего кантаридина изъ упомянутыхъ веществъ. Изслѣдуемый объэктъ [1]) прямо вываривается съ алкоголемъ и сильно подкисляется сѣрной кислотой. Для вывариванія

[1]) Если послѣдній содержитъ слишкомъ много воды, то бо́льшая 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 $^1/_5$ объема воды и бо́льшая часть его отгоняется. Остатокъ перегона охлаждаютъ и продолжительное время взбалтываютъ съ хлороформомъ. Такое извлеченіе хлороформомъ можно повторить нѣсколько разъ; слитыя вмѣстѣ хлороформныя вытяжки должны быть подъ конецъ промыты 1 или 2 раза чистой дестиллированной водой и выпарены, удаливъ предварительно всю воду.

При изслѣдованіи *мочи* можно поступить еще проще. Моча выпаривается до $^1/_2$ или $^1/_4$ своего объема, сильно подкисляется сѣрной кислотой и прямо взбалтывается съ хлороформомъ. Только при большихъ количествахъ бѣлка или углекислаго амміяка я не совѣтовалъ бы прибѣгать къ такому способу.

Вышеупомянутые способы негодны, коль скоро требуется открыть кантаридинъ въ крови, мозгу, легкихъ, печени и др. органахъ и, наконецъ, въ мышцахъ. Причина этого лежитъ въ томъ, что нѣкоторыя протеиновыя 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 Петтенкоферу удалось, какъ сообщаетъ Буль [1]), открыть его въ крови изъ сердца молодаго человѣка, которому, за нѣсколько дней до смерти, положена была мушка на позвоночникъ. Петтенкоферъ для открытія кантаридина обработалъ ее прямо эѳиромъ, и остатокъ послѣ испаренія эѳира натянулъ пузыри на конъюнктивѣ кролика [2]).

[1]) Zeitschr. f. rat. Med. v. Henle и Pfeufer, 1856, т. VIII, стр. 32.

[2]) Радецкій переносилъ нѣсколько разъ кантаридинъ содержавшіе остатки выпариванія на конъюнктиву кролика; остатки эти вызывали на кожѣ человѣка 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 опредѣленной внѣшней причины, но въ этомъ отношеніи мы не имѣемъ собственныхъ наблюденій.

Слѣдующій методъ давалъ намъ всегда хорошіе результаты при открытіи кантаридина въ крови и вышеназванныхъ органахъ. Изслѣдуемыя части мелко изрѣзываются, если это необдимо, и варятся продолжительное время въ фарфоровой чашкѣ съ калійнымъ 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 посторонних примѣсей; сливъ его [2]), подкисляютъ сѣрной кислотой до сильно кислой реакціи, послѣ чего тотчасъ-же смѣшиваютъ съ четвернымъ обьемомъ 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 обработывается 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 открыть 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 кислотою и тотчасъ взбалтываютъ съ хлороформомъ.

Получить кристаллическій кантаридинъ изъ остатковъ вышеназванныхъ органовъ иногда можетъ не удаться; 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 корпіи, которую и прикрѣпляютъ къ груди липкимъ пластыремъ [3]). Сравнительные опыты показали, что если остатокъ въ состояніи произвести воспаленіе соединительной оболочки глаза

[1]) Для крови употребляется двойное количество калійнаго 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 кошекъ 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 приписать 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 грубыя ошибки, если кислота была недостаточно заботливо удалена взбалтываніемъ съ водою.

Если есть основаніе предполагать, что будутъ открыты нѣсколько бо́льшія количества кантаридина (приблизительно $^1/_{10}$—$^1/_{30}$ 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. Бо́льшая часть кантаридина, однако, останется нерастворенной и онъ можетъ быть открытъ по своему кристаллическому строенію, трудной растворимости въ водѣ, алкоголѣ, сѣрнистомъ углеродѣ и по растворимости въ хлороформѣ и въ слабыхъ, подогрѣтыхъ калійномъ и натронномъ растворахъ.

§ 317. Кантаридинъ кристаллизуется въ двухъ видахъ: бываютъ прямоугольные, четырехсторонніе столбики съ насаженными 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, эѳира — 0,11 частей, хлороформа — 1,20 ч., бензина—0,20 ч. кантаридина. Хромокислое кали, смѣшанное съ сѣрной кислотой, разлагаетъ кантаридинъ, возстановляя первое въ зеленую хромокись. Напротивъ, марганцовокислое кали въ щелочномъ растворѣ, потомъ іодистоводородная кислота и амальгама натрія остаются безъ вліянія, дѣйствуя на спиртный растворъ.

Чтобы доказать дальше присутствіе кантаридина, можно растворить его въ возможно маломъ количествѣ калійнаго или

натроннаго щелока. Растворъ этотъ, при выпариваніи въ водяной банѣ, долженъ дать кристаллы соли, трудно растворимой въ алкоголѣ. Ея не слишкомъ разведенный водный растворъ даетъ 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, принадлежатъ къ ромбической системѣ. Хлористый палладій тотчасъ образуетъ желтый, волосообразный кристаллическій осадокъ, за которымъ впослѣдствіи слѣдуютъ кристаллы, изоморфные солямъ мѣди и никкеля (ср. Мазингъ, l. c.).

§ 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 объэкта, слѣдуетъ промыть алкоголемъ, собрать на взвѣшенной фильтрѣ и взвѣсить. Чтобы судить о томъ, сколько его вообще заключалось въ объэктѣ, должно количества, растворенныя въ алкоголѣ, прибавить къ вышеупомянутому вѣсу, а именно въ количествѣ 0,0025 грм. на каждые 10 к. с. употребленнаго алкоголя [1]).

§ 320. Съ преступной цѣлію употребляется обыкновенно *спиртная настойка* шпанскихъ мушекъ, подмѣшиваемая въ пуншъ и проч. Если требуется открыть ядъ въ такомъ «любовномъ напиткѣ», 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 зеленаго масла, происходящаго изъ шпанскихъ мушекъ, но по большей части необладающаго нарывною способностью, такъ какъ кантаридинъ остается въ водной смѣси.

[1]) Если желательно получить 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 туже 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 объэктѣ изслѣдованія, какимъ-нибудь образомъ случайно (съ пищею) (см. § 315).

§ 323. Здѣсь слѣдуетъ еще разобрать, не могутъ ли тѣ способы, которые я предложилъ для отдѣленія кантаридина, выдѣлить и другіе нарывные яды, могущіе быть съ нимъ смѣшаны. *Я долженъ это отрицать для всѣхъ извѣстныхъ нарывныхъ ядовъ*, по крайней мѣрѣ относительно способа, при которомъ производится выпариваніе съ калійнымъ щелокомъ. Изъ нарывныхъ веществъ—*горчичное эѳирное масло* [1]) частію улетучивается, частью испаряется при вышеупомянутой обработкѣ (§ 82).

[1]) Тоже самое можно сказать и относительно *летучихъ остротъ* rhyzoma ari и bulbus scillae. Майштъ признаетъ дѣйствующее вещество листьевъ *rhus toxicodendron* за летучую кислоту. Она довольно сходна съ муравьиной кислотой, но даетъ очень трудно растворимую свинцовую соль и соль закиси ртути, невозстановляющуюся при нагрѣваніи. Она тоже дѣйствуетъ нарывнымъ 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 дѣйствію крѣпкаго кали. *Анемоноль* и *анемонинъ* растворяются въ кали и выдѣляются потомъ изъ его раствора, но послѣ этого теряютъ свою нарывную способность. Оба эти вещества суть составныя части здѣсь ростущихъ видовъ anemone и ranunculus. *Они летучи.* Въ *aqua pulsatillae*, приготовляемой по фармакопеѣ, находится сначала только анемоноль, который можетъ быть полученъ взбалтываніемъ съ эѳиромъ. При храненіи aquae pulsatillae онъ разлагается на анемониновую кислоту и анемонинъ, который послѣ этого и можетъ уже быть полученъ взбалтываніемъ съ хлороформомъ.

Кардоль, нарывное вещество, находящееся въ anacardia orientalia и occidentalia (плоды отъ anacardium occidentale L. и semecarpus anacardium L.), во всякомъ случаѣ не вполнѣ разлагается отъ непродолжительнаго вліянія калійнаго раствора. Дальнѣйшею обработкою алкоголемъ, сѣрною кислотою 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 вполнѣ разлагается.

Впрочемъ, кардоль желтаго цвѣта, маслянистъ, безъ запаха, нерастворимъ въ водѣ и легко растворимъ въ алкоголѣ и эѳирѣ. Калійный 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 Реннарду, что летучее вещество, находимое въ шпанскихъ мушкахъ, тождественно съ кантаридиномъ, и водный растворъ его, данный животнымъ внутрь, дѣйствуетъ подобно послѣднему. Нагрѣвая смочённый водою порошокъ шпанскихъ 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 шпанскихъ мушекъ.

[1]) См. Flückiger въ Jahrb. f. Pharm., т. 29, стр. 135 и 136.

Проносныя и смолистыя вещества

§ 325. Эти вещества чаще приходится изслѣдовать, какъ подмѣси къ спиртнымъ жидкостямъ, чѣмъ на частяхъ трупа. Вслѣдствіе этого, а также и потому, что мы весьма мало знаемъ объ ихъ отношеніяхъ въ организмѣ животнаго, я разберу преимущественно вопросъ, какъ они открываются въ спиртныхъ напиткахъ.

Чтобы испытать спиртную жидкость на содержаніе въ ней *сабура*, *мирры*, *смолы ялаппы*, *agarici laricis*, *колоквинты* и др., извѣстную порцію ея выпариваютъ на водяной банѣ. Сухой остатокъ толчется, освобождается промываніемъ водою отъ растворимыхъ въ ней веществъ и высушивается вновь. При обработываніи затѣмъ эѳиромъ или хлороформомъ, они извлекаютъ смолистыя вещества *agarici laricis*, *мирры* и *scammonii*, тогда какъ смолистыя вещества *сабура*, *колоквинтовъ* и *ялаппы* нерастворимы въ нихъ.

Смола agarici laricis растворима также въ сѣрнистомъ углеродѣ, трудно въ бензинѣ, мало въ водномъ растворѣ соды и нерастворима въ петролевомъ эѳирѣ. 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 алкоголѣ составная часть мирры) растворима въ сѣрнистомъ углеродѣ только на половину, остальная раст орима 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 нагрѣваніи мирровой смолы получается характерный запахъ мирры. Смола мирры не такъ горька, какъ смола agarici laricis и ароматнѣе ея на вкусъ.

Смола scammonii негорька на вкусъ. Сѣрнистый углеродъ растворяетъ только около двухъ процентовъ ея; растворъ соды—ничего. Если кипятить ее съ азотной кислотой, то она сплывается въ маслянистую массу, которая мало окрашиваетъ азотную кислоту.

Часть остатка, нерастворимая въ эѳирѣ и хлороформѣ, можетъ содержать смолистую составную часть *сабура*, *колоквинтъ* и

ялапы. Въ такомъ случаѣ холодный водный растворъ соды извлекаетъ преимущественно вещества, происходящія изъ сабура и колоквинты; бо́льшая же часть горькой составной части (*настоящей*) *ялапы* и *конвольвулина* [1]) остаются нерастворенными. Точно также она нерастворима въ эѳирѣ и бензинѣ; въ хлороформѣ растворяется maximum 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 нагрѣванія съ небольшимъ количествомъ кали и ціанистаго калія темное кровянокрасное окрашиваніе. Тоже самое при нагрѣваніи съ кали и сѣрнистымъ аммоніемъ или съ кали и винограднымъ сахаромъ. Смола сабура растворяется въ водномъ растворѣ винограднаго сахара, который не растворяетъ растворимое вещество колоквинтовъ (см. дальше §§ 331 и 332).

Растворимая въ алкоголѣ часть *колоквинтъ* имѣетъ чрезвычайно острый, горькій вкусъ. Бо́льшая часть ея растворима въ растворахъ соды и щавелевой кислоты. Дубильная кислота даетъ въ послѣднемъ желто-бѣлый осадокъ. Это, извлеченное изъ колоквинтъ вещество, растворимо въ азотной кислотѣ въ очень маломъ количествѣ, окрашивая ее желтымъ цвѣтомъ [2]). Колоцинтинъ окрашивается концентрированной сѣрной кислотой ярко-краснымъ цвѣтомъ, реактивомъ Фрёде—красивымъ 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 ялапы даютъ смолу (jalapinum), вполнѣ растворимую въ эѳирѣ 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, переходящимъ постепенно въ чистокрасный, цвѣтомъ, сообщаемымъ чистой сѣрной кислотѣ, а также и желтымъ, но не фіолетовымъ цвѣтомъ отъ Фрёдевскаго реактива (§ 161).

Дѣйствующее вещество гумми-гутта — камбоджевая кислота — растворима въ алкоголѣ и эѳирѣ оранжевымъ цвѣтомъ. Отъ разбавленія водой этотъ растворъ желтѣетъ. Кали и натръ измѣняютъ цвѣтъ раствора въ кровянокрасный. 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, растворимая въ алкоголѣ, эѳирѣ и терпентинномъ маслѣ, но трудно растворимая въ водѣ. Ее также можно найти при изслѣдованіи на алкалоиды (см. § 161, III), причемъ петролевый эѳиръ извлекаетъ ее изъ кислой водной жидкости, а также бензинъ и хлороформъ въ бо́льшемъ количествѣ. Алкалоидъ испанскаго перца, открытый Фелетье и подобный конiину, отъискивается, какъ и этотъ послѣдній. Разница между конiиномъ и этимъ алкалоидомъ была указана въ прим. къ § 268.

О составныхъ частяхъ гвоздики и пигмента было упомянуто въ прим. къ §§ 235 и 268. О каскариллинѣ и абсинтинѣ — въ §161, IV, о пиперинѣ — въ §194. Что касается до первыхъ двухъ, то петролевый эѳиръ извлекаетъ изъ ихъ сѣрнокислыхъ водныхъ вытяжекъ заключающееся тамъ эѳирное 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 эѳиръ извлекаетъ алкалоидъ, подобный конiину. Каскариллинъ и абсинтинъ переходятъ изъ кислыхъ водныхъ вытяжекъ въ бензинъ.

Если въ ликёрѣ 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 кроцинъ вываривается алкоголемъ. Алкогольный растворъ, по выпареніи, даетъ желто-красный осадокъ, растворимый въ водѣ и спиртѣ, трудно растворимый въ эѳирѣ и съ концентрированной сѣрной кислотою окрашивающійся въ индиго-синій цвѣтъ. Послѣдняя 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 матеріяломъ 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 объэктовъ изслѣдованія (рвота, остатки пищи, лѣкарства и содержимое желудка и кишекъ) соотвѣтствующими растворяющими жидкостями.

§ 328. Между названными веществами Кёллеръ вмѣстѣ съ Цвикке изслѣдовалъ смолы: *настоящей ялапы*, *jalappa laeris*, *scammonii* 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 объэкта кипящимъ алкоголемъ. Экстрактъ, по удаленіи бо́льшей части алкоголя, выдѣлилъ смолу при прибавленіи воды. Смола, очищенная обработкою эѳиромъ и бензиномъ, была узнана 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 эѳирѣ; растворъ выпаренъ досуха и обработанъ соляною кислотой, которая оставляетъ жиръ нерастворенным. 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 эѳирѣ, по испареніи котораго онъ вновь растворялся въ кали и взбалтывался опять съ эѳиромъ или амиловымъ алкоголемъ. Остающійся при этомъ ялапинъ точно также доказывался реакціею на сѣрную кислоту.

Я нашелъ [1]), что, какъ настоящая, такъ и легкая ялапа немного растворяются въ подкисленной сѣрною кислотою водѣ; растворенная извлекается амиловымъ алкоголемъ и даетъ съ сѣрной 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 объэкта. Оба отфильтровываются, растворяются въ петролевомъ эѳирѣ, который затѣмъ выпаривается; остатокъ растворяется въ водѣ, подкисленной соляною кислотой, фильтруется и взбалтывается съ петролевымъ эѳиромъ. Моча, послѣ подкисленія соляною кислотой, прямо обрабатывалась петролевымъ эѳиромъ. 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 кишекъ 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 соединеній, которыя въ большинствѣ случаевъ собственно не принадлежатъ къ ядамъ, но открытіе которыхъ должно входить въ программу дѣйствій судебнаго 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 публики, а подмѣси

[1]) Beitr. zur ger. Chemie, стр. 52.
[2]) Repertorium f. Pharm., т. 18, стр. 577 и 602.
[3]) The Lancet, 1868, I, n° 5.

эти не безразличны, потому что хмѣль прибавляется къ пиву *не ради одной горечи*, то и поэтому уже государство обязано вмѣшаться въ это дѣло.

§ 330. *Опредѣленіемъ посторонних горькихъ веществъ въ пивѣ* занимался Эндерсъ [1]). Онъ выпариваетъ данное пиво до густоты сиропа, выдѣляетъ декстринъ прибавленіемъ спирта (отъ 3 до 4 объемовъ), фильтруетъ и осаждаетъ эѳиромъ сахаръ изъ фильтрата. Профильтрованный эѳирно-спиртный растворъ выпаривается, остатокъ растворяется въ алкоголѣ 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 нагрѣвается съ большимъ количествомъ воды до полнаго улетучиванія хлороформа. *Хмѣлевая смола* остается нерастворенною и отфильтровывается. Протекшая жидкость выпаривается до-суха. Содержащійся въ ней *лупулинъ* горекъ на вкусъ, кислой реакціи, растворимъ въ алкоголѣ, эѳирѣ и хлороформѣ. Въ слабомъ растворѣ виннаго спирта не осаждается дубильной кислотою, но даетъ осадокъ съ основнымъ уксуснокислымъ свинцомъ. Изъ амміячнаго раствора серебра онъ его не возстановляетъ. Фильтратъ отъ перваго свинцоваго осадка освобождается сѣрнистымъ водородомъ отъ свинца. Полученное сѣрнистое соединеніе послѣдняго отфильтровывается и промывается горячею водою. Фильтратъ и промывная вода насыщаются таннином, изгнавъ предварительно избытокъ сѣрнистаго водорода нагрѣваніемъ. Если таннинъ не даетъ въ этомъ растворѣ осадка, то это значитъ, что въ немъ нѣтъ ни абсинтина, ни квассина, ни меніантина. Въ случаѣ имѣющагося осадка онъ отфильтровывается, смѣшивается съ свинцовыми бѣлилами и высушивается. Эта масса кипятится со спиртомъ, а полученная вытяжка, по испареніи спирта, обработывается эѳиромъ; 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 производитъ основный уксуснокислый свинецъ. Концентрированная сѣрная кислота растворяетъ осадокъ, при чемъ отъ осторожнаго прибавленія воды къ раствору получается фіолетовое окрашиваніе. Абсинтинъ даетъ осадокъ серебра въ амміячно-серебренномъ растворѣ; эѳиръ не растворяетъ ни *меніантина* ни *квассина*, которое оба растворимы въ спиртѣ. Въ послѣднемъ растворѣ, по прибавленіи воды, дубильная кислота и основный уксуснокислый свинецъ даютъ ту-же реакцію, какъ на абсинтинъ. Меніантинъ возстановляетъ амміячносеребренный растворъ, квассинъ нѣтъ. Изслѣдованія Гофштедта въ главныхъ чертахъ сходны съ предъидущими [1]). Въ послѣднее время вмѣстѣ съ Кубицкимъ и Юндциллемъ [2]) я работалъ надъ этимъ предметомъ, съ цѣлію 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*, *абсинтинъ*, *эриколинъ*, *меніантинъ*, *кницинъ*, *горькая составная часть erythreae centaurei* (но не эритроцентауринъ) и *горечавки* (но не гентизинъ) и *дафнинъ*. Но нельзя отрицать, что этой обработкой изолируется часть хмѣлевой горечи и извѣстная часть горькаго вещества изъ вытяжки бродившаго солода, и что ихъ присутствіе вредно вліяетъ на чистоту реакціи. На этомъ основаніи мы пробовали, передъ обработкой 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.) нагрѣвается нѣкоторое время для удаленія большей части углекислоты, затѣмъ прибавляется основный уксуснокислый свинецъ до прекращенія появленія осадка. Послѣдній отфильтровываютъ, къ фильтрату прибавляютъ сѣрной кислоты для удаленія избытка свинца и, профильтровавъ вновь, чтобы удалить сѣрнокислый свинецъ, выпариваютъ, приблизительно, до 200 к.

[1]) Jahrb. f. Pharm., 1872, т. 38, стр. 215.

[2]) Beiträge zur Ermittelung fremder Bitterstoffe im Biere von *Kubicki*, Dissert., Dorpat., 1873. Ueber Ermittelung einiger Bitterst. im Biere von *Jundzill*, Dissert., Dorpat., 1873. См. также Arch. f. Pharm., 1874, апрѣль.

сант. Теперь можно приступить къ обработыванію петролевымъ эѳиромъ бензиномъ и проч. Этимъ способомъ, который я, въ противуположность къ обыкновенной обработкѣ, назову n° 2, удается отдѣлить бо́льшую часть названныхъ горькихъ веществъ гораздо чище, чѣмъ упомянутымъ выше способомъ n° 1. Понятно, что при тѣхъ горькихъ веществахъ, которыя 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 absynthii, 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 n° 2. Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ необходимо дальнѣйшее подтвержденіе существованія подмѣси, долженъ быть употребленъ способъ n° 1.

Схема.

Извлеченіе изъ кислой жидкости.

Остатокъ послѣ петролеваго эѳира:

a) Онъ аморфенъ, съ сѣрной кислотою окрашивается сначала бурымъ, потомъ фіолетовымъ и, наконецъ, красно-фіолетовымъ цвѣтомъ. Слѣды абсинтина (§ 330).

b) Онъ аморфенъ, безцвѣтенъ, остраго вкуса и вызываетъ краснoту кожи. Сѣрная кислота окрашиваетъ его буро-красноватымъ цвѣтомъ. Слѣды капсицина (§ 268).

c) Онъ аморфенъ, зеленаго цвѣта, сѣрная кислота съ сахаромъ окрашиваетъ его въ красный цвѣтъ; серебренно-амміячный растворъ не даетъ осадка. Смола можжевеловыхъ ягодъ.

Къ § 331 на стр. 400.

Таблица для открытія посторонних горькихъ веществъ въ пивѣ.

Названіе горькаго матеріяла.	Способъ.	Какимъ веществомъ выдѣляется?	Названіе выдѣленнаго горькаго тѣла.	Видъ его.	Хлористое золото.	Таннинъ.	Основный уксусокислый свинецъ.	Серебренно-амміячная соль.	Концентриров. сѣрная кислота.	Реактивъ Фрёде.	Сѣрная кислота и сахаръ.	Сѣрная кислота съ 5-ю чч. воды при нагрѣваніи.	Нагрѣтая разведенная сѣрн. кислота.	Растворъ ѣдкаго кали.	Полуторохлористое желѣзо при нагрѣваніи.	Вкусъ.	Примѣчанія.
Квассія.	I и II.	Бензинъ и хлороформъ.	Квассинъ.	Аморфный.	Не даетъ мути. Не возстановляется.	Осадокъ.	Легкая муть.	Не возстановляется.	Темнокоричневое окрашиваніе,		Постепенное красное окрашиваніе.		Безъ запаха.		Коричн. окрашиваніе.	Очень горькій.	Красное окрашиваніе съ сѣрной кислотой и сахаромъ, менѣе ясное при способѣ nº II.
Ledum palustre.	II.	Тоже.	Эриколинъ.	Тоже.	Не даетъ мути. Въ теплѣ возстановляется.	Слѣды мути, которая замѣтнѣе въ остаткѣ отъ хлороформа.	Осадка нѣтъ или муть.	Тоже.	Желто-бурый.	Чернобурый.	Постепенное красивое красное.		Запахъ эрцинола.			Довольно горькій.	
Полынь.	I и II.	Тоже.	Абсинтинъ.	Тоже.	На холодѣ осадокъ. Въ теплѣ возстановл.	Осадокъ.	Нѣтъ осадка.	Тоже.	Бурый, потомъ фіолетово-синій.	Бурый, потомъ фіолетово-синій.			Нѣтъ особеннаго запаха.			Горькій.	Соляная кислота, уд. в. 1,135, окрашиваетъ зеленымъ, потомъ синимъ цвѣтомъ.
Трифоль.	I и II.	Бензинъ; хлороформъ въ большомъ количествѣ.	Меніантинъ.	Тоже.	На холодѣ нѣтъ осадка. Въ теплѣ возстановляется.	Тоже.	Муть или осадокъ.	Возстановляется.	Бурое окрашиваніе.		Красивое красное окрашив.		Запахъ меніантола.			Слабогорькій.	
Cnicus benedictus.	I.	Тоже.	Кницинъ?	Тоже.					Кровянокрасное окрашиваніе.							Горькій.	Соляная кислота окрашиваетъ зеленымъ и бурымъ; хлористоводородный газъ краснымъ и бурымъ цвѣтомъ.
	II.	Тоже.	?	Тоже.	Осадка нѣтъ. Не возстановл.	Осадки только въ хлороформной вытяжкѣ.		Не возстановляется.	Бурое.	Буро-зеленое.	Свѣтловишнево-красное.	Запахъ бензойной кислоты.	Нѣтъ запаха.			Тоже.	Соляная кислота не окрашиваетъ.
Золототысячникъ.	I.	Тоже.	?	Тоже.		Осадокъ.		Возстановляется.	Бурое окрашиваніе.							Тоже.	Соляная кислота окрашиваетъ зеленымъ, потомъ, при нагрѣваніи, бурымъ цвѣтомъ.
	II.	Тоже.	?	Тоже.	На холодѣ осадокъ. Не возстановляется.	Тоже.	Муть.	Возстановляется въ остаткѣ хлороформной вытяжки.	Тоже.			Тоже.	Напоминаетъ запахъ меніантола.				Соляная кислота растворяетъ бурымъ цвѣтомъ, потомъ чернымъ.
Горечавка.	I.	Тоже.	?	Тоже.		Нѣтъ осадка.			Тоже.					Растворяетъ желтымъ, потомъ бурымъ цвѣтомъ.	Нѣтъ окрашиванія.	Тоже.	Азотная кислота, уд. в. 1,43, растворяетъ красно-бурымъ цвѣтомъ.
	II.	Тоже.	?	Тоже.	Осадка нѣтъ. Не возстановл.	Хлопьевидный осадокъ.	Тоже.	Не возстановляется.	Коричневое окрашиваніе.					Не даетъ желтаго окрашиванія.	При нагрѣваніи коричн. окрашиваніе.	Бензинный остатокъ слегка горькій, хлороформн. сильно горькій.	
Ивовая кора.	I и II.	Амиловый алкоголь.	Салицинъ.	Тоже.		Не даетъ осадка.			Красное окрашиваніе.	Фіолетов. растворъ.					Бурое окрашиваніе, уже на холодѣ.	Горькій.	Разведенная сѣрная кислота и двухромокислое кали развиваютъ, при нагрѣваніи, запахъ салициновой кислоты.
Сабуръ.	I и II.	Бензинъ.	Алоэтинъ.	Кристалличный.	На холодѣ нѣтъ осадка. Въ теплѣ возстановляется.	Легкая муть.	Красноватая муть.		Красное окрашиваніе, переходящее потомъ въ оранжевое.					Великолѣпный красный растворъ.		Безъ вкуса.	Дымящаяся азотная кислота даетъ хризаминовую кислоту.
	Тоже.	Хлороформъ.	?	Аморфный.	Тоже.	Нѣтъ осадка.								Красно-бурый растворъ.		Слабогорькій.	
Пикриновая кислота.	I и II.	Петролевый эѳиръ.	Пикриновая кислота.	Кристалличный.													Хлопчатая бумага окрашивается; ціанистый калій даетъ изопурпуровую кислоту.
Колоквинты.	I.	Бензинъ.	Колоцинтинъ.	Аморфный.		Осадокъ.			Красное окрашиваніе.	Красно-фіолетовое окрашиваніе.	Красное окрашиваніе.					Очень горькій.	
	II.	Хлороформъ.	?	Тоже.	Осадка нѣтъ. Не возстановл.	Тоже.	Мути нѣтъ.		Окрашиваній не даетъ.							Непріятно горькій.	
Кукольванъ.	I и II.	Тоже.	Пикротоксинъ.	Аморфный, но изъ алкогоголя кристаллическій.	Нѣтъ осадка. Въ теплѣ отчасти возстановл.	Нѣтъ осадка.			Желтое окрашиваніе.		Слегка красноватое окрашиваніе.					Горькій.	Одуряетъ рыбъ, очищенный даетъ Ланглеевскую реакцію.
Сѣмена безвременника.	I и II.	Тоже.	Кольхицинъ.	Аморфный.	Осадокъ. Не возстановляется.	Осадокъ.	Легкая муть.		Желто-бурое окрашиваніе.							Тоже.	Азотная кислота даетъ фіолетовое окрашиваніе.
Волчье лыко.	I.	Бензинъ и хлороформъ.	Дафнинъ и пр.	Кристаллическій.		Тоже.	Осадокъ.		Бурое окрашиваніе.		Постепен. красное окрашив.			Желтый раств.	Не окрашиваетъ зеленымъ цвѣтомъ.	Острый.	Баритовая вода реагируетъ, какъ ѣдкое кали.
	II.	Тоже.	Острыя составныя части волчьяго лыка.	Аморфный.	Тоже.	Нѣтъ осадка.	Легкая муть.							Не желтое окрашиваніе.	Муть и буроватое окрашив.	Тоже.	
Турецкій перецъ.	I и II.	Тоже.	Капсицинъ.	Тоже.	Осадка нѣтъ. Не возстановл.	Нѣтъ осадка, maximum легкая муть.			Красно-бурое окрашиваніе.		Легкая краснота.				Коричневатое окрашиваніе.	Тоже.	Вызываетъ красноту кожи.
	Тоже.	Амиловый алкоголь.	?	Тоже.					Красное окрашиваніе.								Петролевый эѳиръ извлекаетъ изъ амміячнаго раствора летучій алкалоидъ.
Красавка.	I и II.	Бензинъ съ алкоголемъ.	Атропинъ.	Кристалличный.	Осадокъ. Не возстановляется.	Концентрированный растворъ осаждается.			Безцвѣтн. растворъ; при нагрѣваніи особ. запахъ.							Горьковатый.	Расширяетъ зрачки.
Бѣлена.	I и II.	Тоже.	Гіосціаминъ	Аморфный.	Тоже.	Тоже.			Тоже.							Тоже.	Тоже. Хлористая платина даетъ осадокъ, растворимый въ избыткѣ ея.
Челибуха.	I и II.	Тоже.	Стрихнинъ.	Кристалличный.	Тоже.	Тоже.			Тоже.							Очень горькій.	Сѣрная кислота и двухромокислое кали даютъ синія окрашиванія.
	Тоже.	Тоже.	Бруцинъ.	Аморфный.	Тоже.	Тоже.			Тоже.	Тоже.						Тоже.	Азотная кислота даетъ красный растворъ.
Можжевеловыя ягоды.	I.	Петролевый эѳиръ.	Вѣроятно, мочегонная смола.	Тоже.		Нѣтъ осадка.	Въ крайнемъ случаѣ муть.	Сыровидн. осадокъ. Не возстановляется.	Бурое, потомъ оранжев. окрашиваніе.	Зелено-черное окрашиваніе.	Красивое красное окрашиваніе.		Слабый запахъ можжевелов. ягодъ.	Окрашиванія нѣтъ.		Горьковатый.	
	II.	Тоже.							Тѣже реакціи, только значительно слабѣе.								

d) Онъ кристалличенъ, желтаго цвѣта, при нагрѣваніи съ ціанистымъ каліемъ кровяно-краснаго цтѣта. Пикриновая кислота [1]).

Остатокъ послѣ бензина:

A. Кристалличенъ.

Онъ не горекъ; растворъ кали окрашиваетъ его пурпурно-краснымъ цвѣтомъ; сѣрная кислота окрашиваетъ сначала краснымъ, потомъ оранжевымъ. Алоэтинъ (§ 326).

B. Аморфенъ.

a) 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 daphne [3]).

β) Таннинъ даетъ въ водномъ растворѣ осадокъ; остатокъ горьковатъ или горекъ на вкусъ.

I. Основный 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. Горечъ горечавки.

2) Полуторо-хлористое желѣзо даетъ съ воднымъ растворомъ бурое окрашиваніе; особеннаго, почти невыносимо горькаго вкуса. Квассинъ.

II. Основный 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 эѳиръ ничего не растворяетъ; въ такомъ случаѣ ее приходится открывать по способу Брунтера (§ 597).

[2]) Слѣдуетъ доказать летучій алкалоидъ (§ 268).

[3]) Слѣдуетъ отыскивать дафинъ по способу n° 1.

[4]) Изслѣдуй другую порцію пива по способу n° 1.

b) Осадокъ, растворенный въ водѣ, не даетъ осадка съ хлористымъ золотомъ на холоду, но возстановляетъ его въ теплѣ.

α) Таннинъ съ воднымъ растворомъ даетъ легкую муть; серебренно-амміячный растворъ не возстановляется.

При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой развивается запахъ эрициноля; реактивъ Фрёде окрашиваетъ чернобурымъ цвѣтомъ. Сѣрная кислота съ сахаромъ—красивымъ краснымъ. Горечь ledi.

β) Таннинъ даетъ въ водномъ растворѣ осадокъ; растворъ серебренно-амміячной соли возстановляется.

При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой развивается слабый запахъ меніантола. Горечь trifolii.

c) Хлористое золото осаждается на холоду воднымъ растворомъ; въ теплѣ опо не возстановляется.

При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой (1 объемъ на 5 объемовъ воды) развивается слабый запахъ бензойной кислоты. Горечь centaurei [1]).

d) Хлористое золото даетъ на холодѣ въ водномъ растворѣ остатка осадокъ, въ теплѣ оно возстановляется имъ; сѣрная кислота растворяетъ его сначала бурымъ 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. Абсинтинъ.

Остатокъ послѣ хлороформа:

A. Хлористое золото не даетъ осадка и не возстановляется.

a) Дубильная кислота не осаждаетъ его. Осадокъ остраго вкуса; сѣрная кислота окрашиваетъ въ темный буро-красный цвѣтъ; производитъ красноту кожи. Капсицинъ.

b) Дубильная кислота осаждаетъ.

α) Основный уксуснокислый свинецъ даетъ ясный осадокъ.

При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой сначала мутится, потомъ становится буро-краснымъ

[1]) Изслѣдуй другую порцію пива по способу n° 1.

и развиваетъ слабый запахъ бензойной кислоты. Кнцинъ.

β) Основный уксуснокислый свинецъ вовсе не даетъ мути или только весьма легкую.

I. Сѣрная кислота окрашиваетъ бурымъ 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 колоквинтовъ [1]).

B. Хлористое золото не даетъ на холодѣ осадка, но возстановляется въ теплѣ.

a) Дубильная кислота не даетъ осадка.

1) Дѣйствуетъ на рыбъ ошеломляющимъ образомъ, горькаго вкуса. Пикротоксинъ [2]).

2) Безъ вкуса или слабо-горькій; растворъ кали окрашиваетъ его красно бурымъ цвѣтомъ. Составныя части сабура.

b) Дубильная кислота даетъ осадокъ.

α) Серебренно-амміячный растворъ возстановляется.

При нагрѣваніи съ разведенной сѣрной кислотой и реактивомъ Фрёде получается сильный запахъ меніантола. Меніантинъ.

β) Серебренно-амміячный растворъ возстановляется.

При нагрѣваніи съ концентрированной сѣрной кислотой и сахаромъ получается при продолжительномъ стояніи великолѣпный пурпурово-красный цвѣтъ; при нагрѣваніи же съ разведенной сѣрной кислотой и реактивомъ Фрёде развивается рѣзкій запахъ эрициноля. Эриколинъ.

[1]) Колоцинтинъ слѣдуетъ опредѣлять по методу n° 1 (§ 327).

[2]) Чтобы произвести Ланглейевскую пробу, слѣдуетъ очистить попеременно повторнымъ растворeніемъ въ горячей водѣ и взбалтываніемъ съ хлороформомъ. Горькое вещество слѣдуетъ выкристаллизовать изъ алкоголя (§ 307).

C. Хлористое золото осаждаетъ на холодѣ. Въ теплѣ не возстановляется. Азотная кислота растворяетъ фіолетовымъ цвѣтомъ. Кольхицинъ [1]).

При нагрѣваніи 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 centaureae.

D. Хлористое золото осаждаетъ на холодѣ. Въ теплѣ возстановляется. 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.

a) Хлористая платина не осаждаетъ воднаго раствора. Растворъ съ сѣрной кислотой развиваетъ при нагрѣваніи особенный запахъ. Атропинъ (§ 208).

b) Хлористая платина, употребленная какъ разъ въ надлежащемъ количествѣ, даетъ осадокъ. Гіосціаминъ (§ 213).

2) Не расширяетъ зрачковъ.

a) Растворъ въ сѣрной кислотѣ даетъ съ окисью церія или двухромокислымъ каліемъ синее окрашиваніе. Стрихнинъ (§ 170).

b) Растворъ въ сѣрной кислотѣ краснѣетъ отъ прибавленія раствора азотной кислоты. Бруцинъ.

II. *Остатокъ послѣ амиловаго алкоголя.*

(Обработку амиловымъ алкоголемъ слѣдуетъ предпринимать только въ томъ случаѣ, когда подозрѣвается присутствіе салицина).

При нагрѣваніи съ сѣрной кислотой и двухромокислымъ кали 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 — эколину и эрготину [1]), 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 чрезвычайною 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 трубочкѣ 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, 1¼% 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, № 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. Отыскиваемое 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 бо̀льшее, слабожелтаго цвѣта. Сравнительными опытами, произведенными каждый съ 10 грм. различной искусственной смѣси муки съ рожками, можно довольно точно опредѣлить количество примѣшанныхъ рожковъ. $^1/_4$% рожковъ въ мукѣ еще открывается такимъ способомъ. Хлѣбъ, содержащій рожки, имѣетъ фіолетовыя пятна.

Вещество, окрашиваемое въ красный цвѣтъ, не можетъ быть извлечено изъ хлѣба. Возможно ли его выдѣлить изъ содержимаго кишекъ—сомнительно. Во всякомъ случаѣ, при произведеніи такого рода опытовъ, необходимо вещество,—нейтрализовавъ, если то нужно свободную кислоту магнезіей,—высушить, истолочь и обработывать спиртомъ до тѣхъ поръ, пока онъ перестанетъ окрашиваться. Вообще врядъ ли придется отыскивать 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 пищи. О нахожденіи въ рожкахъ летучаго алкалоида см. § 264, далѣе, Beitr. z. gerichtlichen Chemie, стр. 52.

§ 336. Мука, содержащая сѣмена *rhinanthus major Ehrh.*, *Reichenbachii Dris* и *buccalis Wallr.*, а также *alectorolophus hirsutes All.*, даетъ красноватый, даже коричнево-фіолетовый хлѣбъ, который, отъ обработки алкоголемъ, содержащимъ сѣрную кислоту, представляетъ вытяжку сине-зеленоватаго цвѣта. Вытяжка эта быстро обезцвѣчивается хлорной водой. См. объ этомъ предметѣ статью Людвига 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 вываренa съ алкоголемъ, даетъ желтовато-окрашенную вытяжку. Если нѣсколько времени варить ее съ сѣрной или соляной кислотой, то она тоже окрашивается синимъ, сине-зеленоватымъ цвѣтомъ (распаденіе растворенпаго 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 кислотою, окрашивается въ красный цвѣтъ раньше, чѣмъ ржаная кожура, и потомъ при температурѣ кипѣнія первая становится почти черною, а вслѣдъ затѣмъ и жидкость дѣлается синею. Разсматривая обработываемые такимъ образомъ объэкты 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 бурымъ цвѣтомъ. Спиртный 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.*—кровяно-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 (саponинъ), о которомъ уже говорено въ § 299.

[1]) См. Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 3, стр. 25.—Изслѣдованія о спорыньѣ и о способахъ открытія ея въ мукѣ. Докладъ *Е. Пеликана. Kerner*, Jahrb. f. Pharm., т. 29, стр. 257.

[1]) Archiv f. Pharm., 1872, т. I (3 R.), стр. 6.

Свѣденія о *lolium 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, сюрьмы, 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 бо́льшая часть соединеній одного и того-же металла дѣйствуетъ сходнымъ образомъ и, самое бо́льшее, что представляетъ только количественныя различія въ дѣйствіи на организмъ. Сила дѣйствія такихъ соединеній 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 соединенія. Многіе 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 (разъѣдающее 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 (сюрьма, мѣдь, цинкъ, при извѣстныхъ условіяхъ также и мышьякъ). Если имѣется рвота отъ субъэкта, 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 такія 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 бо́льшая часть ихъ удаляется 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 цѣлію, по возможности, устранить вредное вліяніе органическихъ веществъ. Обработка эта различна, смотря потому, на какіе яды приходится изслѣдовать; впрочемъ, смѣси нѣкоторыхъ такихъ ядовъ могутъ быть обработываемы 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 удается, то должно, по крайней мѣрѣ, постараться

опредѣлить, былъ-ли ядъ употребленъ въ растворимой или нерастворимой 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 Фрезеніуса и Бабо* [1]. Существенная сторона этого способа основана на разрушеніи органическихъ веществъ посредствомъ хлора, который заставляютъ образовываться въ самой жидкости взаимодѣйствіемъ 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 цѣлію, какъ я замѣтилъ это уже въ § 14, особенно если есть необходимость соблюдать возможную экономію съ имѣющимся матеріаломъ, водные остатки и промывныя воды при извлеченіи посредствомъ взбалтываній. Однако, если жидкость была извлекаема посредствомъ эѳира, то нужно помнить, что послѣднимъ могли быть извлечены изъ воднаго раствора и нѣкоторыя металлическія соли, напр., хлористое золото, сулема 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 нагрѣваема на водяной банѣ съ постепеннымъ прибавленіемъ небольшихъ количествъ хлорноватокислаго кали (около 2 грм. за-разъ). Я разсчитываю 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 потребуется 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 нагрѣваніе производится на водяной банѣ; однако, существуютъ нѣкоторыя 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 сюрьмы или олова, то для нагрѣванія должно брать тубулярную реторту съ пріемникомъ. Слѣды хлористыхъ соединеній сюрьмы и олова, которыя при нагрѣваніи на водяной банѣ улетучиваются, будутъ сгущаться въ пріемникѣ и затѣмъ могутъ быть снова присоединены къ жидкости.

---

[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 *Фрезеніуса*, Anl. zur qualitat. chemischen Analyse, изданіе 11, стр. 323.—*Otto*, Anleitung zur Ausmittl. der Gifte.—*Гуземаннъ*, Handbuch der Toxikologie, Берлинъ, 1862, стр. 211.—*Дюфло*, Chem. Apothekerbuch, Бреславль.

[2]) Я въ особенности совѣтую обращать вниманіе на то, чтобы растительныя вещества плотной консистенціи (картофель и т. д.) были по возможности измельчаемы, такъ какъ они весьма медленно разрушаются и потому требуютъ напрасной траты времени и матеріяла. Послѣдняго должно въ особенности избѣгать потому, что результатомъ этого будетъ избытокъ хлористаго калія въ жидкости, что можетъ имѣть свои неудобства при позднѣйшемъ изслѣдованіи.

Абрѣ [1]) совѣтуетъ сначала настаивать 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 хлорноватокислое кали, должно ожидать сильнаго образованія пѣны.

Разрушеніе органическихъ веществъ можетъ быть считаемо оконченнымъ, когда, послѣ прибавленія послѣдней порціи бертолетовой соли или соляной кислоты, жидкость, получившая желтый цвѣтъ вина, можетъ быть нагрѣваема въ теченіи ¼ — ½ часа, не дѣлаясь замѣтно темнѣе. Затѣмъ жидкость нагрѣваютъ въ фарфоровой чашкѣ до тѣхъ поръ, пока она не перестанетъ обнаруживать рѣзкаго запаха свободнаго хлора или, что я въ особенности могу рекомендовать, пропускаютъ чрезъ нее въ тойже колбѣ (или ретортѣ), остающейся нагрѣтою, струю промытой углекислоты. Я въ особенности предостерегаю отъ нагрѣванія веществъ, содержащихъ сюрьму 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 избѣгаю непріятнаго нагрѣванія на водяной банѣ, которое часто можетъ быть продолжаемо въ теченіи получаса, не уничтожая запаха хлора. Затѣмъ фильтруютъ горячую еще жидкость и промываютъ горячей перегнанной водой остатокъ на фильтрѣ. Относительно этой операціи я совершенно присоединяюсь къ мнѣнію тѣхъ, которые требуютъ, чтобы она была производима съ *кипящею* жидкостію 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 дё Клобри*, Traité de toxicologie, стр. 56, а также у *Гуземмана*, Handb. d. Toxic., стр. 211.

выдѣляется. Если жидкость въ теченіи предъидущей 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 подъ вліяніемъ хлора; достаточно сказать, что жидкость никогда не освобождается отъ нихъ вполнѣ, но что разрушенія этого въ громадномъ большинствѣ случаевъ всё-таки достаточно. Изъ числа болѣе важныхъ органическихъ веществъ, которыя 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 вполнѣ 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 мнѣ, 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 высшаго нелетучаго 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.

позднѣе Фрезеніусомъ [1]). Означенное опасеніе имѣетъ мѣсто только тогда, если съ самаго начала не прибавлено вовсе бертолетовой соли, т. е., изслѣдуемое вещество нагрѣвается нѣкоторое время съ одной соляной кислотой, прежде чѣмъ весь мышьякъ окислится въ мышьяковую кислоту. Впрочемъ, ничто не мѣшаетъ производить нагрѣваніе съ соляной кислотой и бертолетовой солью въ ретортѣ, снабженной пріемникомъ (см. ниже § 354 и 356).

b) *Сюрьма.* Во всякомъ случаѣ, не смотря на довольно высокую температуру кипѣнія хлористой сюрьмы, слѣды ея улетучиваются даже и при нагрѣваніи 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 такаго разведенія мути (отъ выдѣленія основнаго хлористаго соединенія—альгаротовъ порошекъ). Въ послѣднемъ случаѣ отфильтрованный осадокъ долженъ быть особенно внимательно изслѣдованъ на сюрьму.

c) *Олово.* Вообще къ нему относится все сказанное о сюрьмѣ.

d) *Золото* находится въ жидкости въ видѣ *хлористаго соединенія.*

e) *Ртуть.* При правильномъ употребленіи описаннаго способа она всегда должна находиться въ высшей 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. fur anal. Chemie., Jahrg. I, стр. 447.—10 грм. мышьяковокислаго натра были нагрѣваемы 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 53 куб. сант. точно также; слѣдующіе затѣмъ 41 куб. сант. содержали слѣды мышьяка и только послѣдніе 57 куб. сант. дестиллата содержали нѣсколько бо́льшія 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, Вѣна, 1852, стр. 18.

концентраціи, какъ въ данномъ случаѣ, довольно легко растворима.—Конечно, киноварь, если она находится, можетъ вполнѣ или отчасти избѣгнутъ 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 вполнѣ переходитъ въ растворъ въ видѣ *хлористаго свинца.* И здѣсь я тоже не раздѣляю опасеній, выраженныхъ Шнейдеромъ (l. c.), если только будутъ приняты всѣ, только-что указанныя, мѣры предосторожности. Въ жидкости всегда остается въ бо́льшемъ 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) *Мѣдь* 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 бо́льшею частью является бѣлымъ, аморфнымъ или состоящимъ изъ мелкихъ кристалловъ.

i) *Кадмій, цинкъ, никель, кобальдъ, желѣзо, марганецъ* и *хромъ* должны находиться въ видѣ хлористыхъ соединеній (солей окиси).

Не переходитъ въ фильтратъ или, по крайней мѣрѣ, *бо́льшею частію остается нерастворенным на фильтрѣ*:

k) *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 подвергаемъ 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 предъидущимъ, 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 противустоятъ только немногія органическія вещества, но къ числу послѣднихъ прежде всего принадлежатъ клѣтчатка и жиры. Поэтому способъ этотъ не имѣетъ никакого преимущества передъ вышеописаннымъ. Невыгода же, которую онъ представляетъ относительно предъидущаго, заключается въ томъ, что реакція можетъ идти слишкомъ сильно, такъ что изслѣдуемыя вещества могутъ выбрасываться. Далѣе нельзя отрицать, что удалить избытокъ азотной кислоты довольно трудно, и что кислота эта при позднѣйшей обработкѣ сѣроводородомъ можетъ разлагать послѣдній, что съ одной стороны дѣлаетъ недѣйствительнымъ 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 неизбѣжнымъ 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 калійнаго щелока до тѣхъ поръ, пока не получится однородной жидкости, которую нѣсколько пересыщаютъ соляной

[1]) Die gerichtliche Chemie, стр. 17.

[2]) *Вёлеръ* и *Зибольдъ*, Das forensisch-chemische Verfahren bei Arsenikvergiftungen, отдѣльный оттискъ изъ сочиненія Зибольда Lehrbuch d. gerichtl. Medicin, Берлинъ, 1847.—Способъ этотъ примыкаетъ къ указаніямъ, даннымъ прежде Жакеленомъ, далѣе Деверги, Вакенродеромъ, Гмелиномъ, Либихомъ, а также Орфилою, съ тѣмъ только отличіемъ, что названные авторы употребляли для предварительной обработки не ѣдкое кали, а соляную кислоту, царскую водку и т. д.

кислотой и въ которую пропускаютъ столько хлора, чтобы жидкость, простоявшая въ закрытомъ сосудѣ 24 часа, издавала еще явственный запахъ хлора. Хлоръ можетъ быть получаемъ изъ перекиси 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 водой. Преимущество этого способа передъ I предполагали въ томъ, что дѣйствіе хлора происходитъ 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 ниже обработки сѣроводородомъ.

IV. *Способъ Отто* [1]). Предложенъ первоначально спеціально для мышьяка. Настаиваніе съ водой, 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 удается, пропусканіе хлора. Не говоря 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, пятисѣрнистый мышьякъ и т. д.) не переходятъ или не вполнѣ переходятъ въ растворъ, такъ какъ жидкость содержитъ менѣе свободной кислоты, чѣмъ при способѣ I. Наконецъ, эти трудно растворимыя вещества остаются на фильтрѣ съ гораздо бо́льшимъ количествомъ органическихъ примѣсей, чѣмъ при способѣ I. Впрочемъ, эти факты указаны уже Фрезеніусомъ и Бабо [2]), и значеніе ихъ Отто вполнѣ признаетъ.

V. *Видоизмѣненія предъидущаго способа, предложенныя Друити* [3]), *одобренныя Брандесомъ* [4]) *и разработанныя Дюфло и Гиршомъ* [5]) *въ нижеизложенномъ видѣ*. Подлежащія разрушенію вещества помѣщаются въ тубулярную реторту и обливаются такимъ-же количествамъ соляной кислоты, уд. вѣса 1,08. Если въ смѣси находятся твердыя вещества, то присоединяется пріемникъ, содержащій около 30 грм. воды и затѣмъ реторта нагрѣвается на банѣ изъ раствора хлористаго кальція до тѣхъ поръ, пока перегонится бо́льшая часть жидкости. Остатокъ въ ретортѣ разбавляется двойнымъ вѣсовымъ количествомъ спирта (80% по Тр.), процѣживается, промывается спиртомъ, и соединенныя жидкости фильтруются; спиртъ отгоняется изъ фильтрата, а то, что остается въ ретортѣ, присоединяется къ первому дестилляту и затѣмъ подвергается дальнѣйшему изслѣдованію. И это видоизмѣненіе главнымъ образомъ имѣетъ въ виду мышьякъ, улетучиваніе котораго въ видѣ хлорис-

[1]) Ausmittelung 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 предъидущемъ способѣ, можно ожидать, чтобы свинецъ (висмутъ, олово, сюрьма и др.) переходилъ въ жидкость, подвергаемую изслѣдованію. При употребленіи этого способа, сѣрнистый мышьякъ также остается нерастворенымъ. Онъ не имѣетъ никакихъ преимуществъ, которыя заставляли бы рекомендовать его въ настоящее время.

VI. *Способъ Грэма.* Органическія примѣси разрушаются азотной кислотой и осаждаются азотнокислымъ серебромъ. Не говоря уже о значительной тратѣ послѣдняго реактива, которой онъ требуетъ, онъ не допускаетъ также опредѣленія серебра. (Олово, часть сюрьмы, 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 сѣрнистую кислоту. Другія ядовитые металлы, кромѣ мышьяка (сюрьма, олово), должны, по крайней мѣрѣ отчасти, оставаться въ ретортѣ. Довольно значительное количество кислаго сѣрнокислаго натра, который къ нимъ примѣшивается, неблагопріятно для отдѣленія ихъ изъ остатка отъ перегонки [3]). Либихъ [4]) производитъ перегонку съ концентрированной соляной кислотой, точно также и Людвигъ [5]). При этомъ видоизмѣненіи способа, конечно, устраняется послѣднее изъ упомянутыхъ неудобствъ. Тоже самое относится къ способу Зонненшейна [6]), при которомъ соляная кислота пропускается въ газообразномъ видѣ, а выдѣляющійся вмѣстѣ съ нею хлористый мышьякъ собирается, частію въ охлаждаемый пріемникъ, частію въ цилиндръ, наполненный водою.

VIII. *Способъ Дангера и Фландина.* Разрушеніе органическихъ веществъ производится концентрированной сѣрной кислотой. Вещество смѣшивается, если оно твердое—прямо, а если жидкое—послѣ выпариванія въ фарфоровой чашкѣ, съ $^1/_6$—$^1/_4$ своего вѣса концентрированной сѣрной кислоты и должно быть нагрѣваемо до тѣхъ поръ, пока первоначально черная каша не обратится, наконецъ, въ сухую обугленную массу. Послѣдняя охлаждается, обра-

[1]) Jahrb. d. Chem., 1851, стр. 630.

[2]) Journ. f. prakt. Chem., т. 55, стр. 103.

[3]) Хотя сѣрнистый мышьякъ можетъ при этомъ отчасти переходить въ хлористое соединеніе, но иногда уже въ шейкѣ реторты наблюдается обратное превращеніе въ сѣрнистое соединеніе, которое осѣдаетъ въ видѣ желтаго налета (см. у *Бухнера*, Neues Repert. f. Pharm., т. 17, стр. 21). Тоже самое происходитъ при сѣрнистой сюрьмѣ.

[4]) Chem. Centrbl., 1858., № 20, стр. 305.

[5]) Arch. f. Pharm., т. 97, стр. 23.

[6]) Deutsche Klinik, 1867, № 3.

ботывается небольшимъ количествомъ азотной кислоты (или царской водки) и снова выпаривается до-суха. Остатокъ, свободный отъ азотной кислоты, извлекается водою и подвергается дальнѣйшимъ 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 Жакеленъ. [1]) Предложеніе Берара производить разрушеніе органическихъ веществъ въ ретортѣ невыполнимо вслѣдствіе сильнаго вспѣниванія жидкости. Свинецъ, часть висмута, золото, а также и нѣкоторые другіе ядовитые металлы и ихъ соединенія не переходятъ въ растворъ. Сѣрнистая кислота, происходящая вслѣдствіе разложенія сѣрной, могла бы, при недостаточномъ количествѣ азотной кислоты или при недостаточно сильномъ нагрѣваніи, быть причиной нѣкоторыхъ неблагопріятныхъ обстоятельствъ.

IX. *Видоизмѣненіе способа* VIII [2]). Разрушеніе производится посредствомъ смѣси кислотъ азотной и сѣрной, при чемъ нагрѣваніе 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 большею частью происходитъ крайне неблагопріятное вспѣниваніе, которое можетъ остаться безъ вреда только при употребленіи большихъ сосудовъ. Разрушеніе при этомъ происходитъ, конечно, гораздо полнѣе, чѣмъ при способѣ VIII. Филолъ защищалъ разрушеніе посредствомъ азотной кислоты съ прибавленіемъ небольшаго количества сѣрной, а Орфила—употребленіе одной азотной кислоты. Шнейдеръ и другіе предлагаютъ употреблять только разведенную азотную кислоту. Готье дё Клобри употреблялъ царскую водку (l. c.) Пфафъ и другіе кипятили объектъ съ разведеннымъ калійнымъ щелокомъ, затѣмъ пересыщали жидкость соляной кислотой, фильтровали и изслѣдовали фильтратъ. Сельми обрабатываетъ сначала концентрированной сѣрной кислотой, затѣмъ избыткомъ соды и выпариваетъ жидкость. Остатокъ онъ нагрѣваетъ до накаливанія въ колбѣ съ длинной шейкой. Тогда какъ сѣрнистая ртуть, возгоняясь, осѣдаетъ въ шейкѣ колбы, въ остаткѣ находятся другіе металлы въ видѣ сѣрнистыхъ соединеній, частію растворимыхъ, частію нерастворимыхъ въ сѣрнистомъ натріѣ [3]).

X. *Способъ обугливанія* [4]). Высушенное вещество обугливается въ фарфоровомъ тиглѣ (при чемъ нѣкоторыя соединенія мышьяка, сюрьмы, ртути, свинца, олова и цинка улетучиваются). Остатокъ долженъ быть извлеченъ водою (съ прибавленіемъ небольшаго 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 нѣкоторыя нелетучія вещества онъ даетъ иногда хорошіе результаты (см. ниже).

[1]) *Орфила*, Lehrbuch der Toxicologie, т. 1.

[2]) См. *Шнейдера*, Gerichtliche Chemie, стр. 17, № 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 равномѣрная кашица; къ послѣдней, послѣ нейтрализаціи ея 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 вспышкой) предъидущая. 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 ускользать 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 различены. (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 вполнѣ разрушенный остатокъ. Такъ какъ послѣдній во 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 употребленъ Орфилою. Вёлеръ придалъ ему употребительную въ настоящее время форму.

[2]) Готье-дё-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 посовѣтовать обмывать ихъ прежде всего разведеннымъ калійнымъ 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 совѣтую замѣнять часть селитры азотно-кислымъ амміякомъ.

Отдѣльные металлическіе яды, которые могутъ быть въ остаткѣ, будутъ находиться въ немъ бо́льшею частію въ формѣ ихъ высшихъ степеней окисленія или въ видѣ калійныхъ соединеній послѣднихъ. Нѣкоторые металлы, окиси которыхъ разлагаются при высокой температурѣ, развивающейся въ моментъ вспышки, могутъ находиться также и въ возстановленномъ состояніи. Послѣднее происходитъ особенно тогда, когда, до прибавленія селитры (или азотнокислаго амміяка), избыткомъ ѣдкаго кали (или поташа) была произведена явственно щелочная реакція.

Когда сожженная и снова охлажденная масса будетъ измельчена въ порошокъ и прокипячена съ водою, то при этомъ растворятся преимущественно слѣдующія вещества: мышьяковокислое [1]), сюрьмянокислое, оловянокислое и хромокислое кали, калійная окись свинца и калійная окись цинка. Бо́льшею частію остаются нерастворенными: окись мѣди, окись висмута, углекислый баритъ, далѣе, золото и серебро [2]).

Если вмѣсто калійнаго щелока (поташа) и калійной селитры берутъ натронный щелокъ (соду) и натронную селитру, то получаютъ ту выгоду, что образуются трудно растворимыя натронныя соли сюрьмяной и оловянной кислотъ, которыя, при выщелачиваніи горячей водой остаются отчасти нерастворенными.

[1]) Если растворъ этотъ долженъ быть изслѣдованъ на мышьякъ по способу Марша, или если желаютъ выдѣлить изъ него нѣкоторые металлы сѣроводородомъ, то прежде всего должно удалить избытокъ азотной и азотистой кислотъ, что достигается выпариваніемъ съ сѣрной 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 соединеній, и тогда, по крайней мѣрѣ, часть этихъ веществъ будетъ растворена въ водѣ.

Это довольно важно при сходствѣ нѣкоторыхъ реакцій сюрьмы и олова съ реакціями мышьяка.

Въ заключеніе я долженъ замѣтить, что при употребленіи этого способа для изслѣдованія сильно разложившихся труповъ, при чемъ часто находятся довольно значительныя количества земли и песку, можно посовѣтовать отдѣлить, послѣ продолжительнаго кипяченія съ азотной кислотой, бо́льшую часть песка отстаиваніемъ и процѣживаніемъ.

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 объэкта 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 цѣлію равномѣрное распредѣленіе кислорода въ трубкѣ для сжиганія. На противуположномъ 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 остальныя 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 водой 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:

a) 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

b) осадить ядовитый металлъ въ формѣ такого соединенія, въ которомъ онъ легко можетъ быть узнанъ 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 a впослѣдствіи, въ надлежащемъ мѣстѣ.

Цѣли, означенной въ пунктѣ b, мы легко достигаемъ, осаждая металлы въ видѣ сѣрнистыхъ соединеній. Здѣсь я буду имѣть въ виду только тотъ случай, когда органическія вещества въ изслѣдуемомъ объэктѣ разрушаются по способу I или XII, и предоставляю себѣ изложить изслѣдованіе веществъ, получаемыхъ, при употребленіи способа XI, примѣняемаго гораздо рѣже, впослѣдствіи въ надлежащемъ мѣстѣ (см. § 354). Могутъ встрѣтиться слѣдующія случайности:

I. Жидкость, послѣ разрушенія органическихъ веществъ, совершенно прозрачна или, послѣ процѣживанія, оставляетъ на фильтрѣ только остатокъ, состоящій изъ органической массы. Можно предполагать присутствіе мышьяка, сюрьмы, 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:

a) 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, соединеній сюрьмы и висмута). Полученный осадокъ отфильтровывается и изслѣдуется отдѣльно.

b) 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:

a) есть-ли нерастворимая часть безцвѣтна, явственно кристаллична и нерастворима въ амміакѣ (хлористый свинецъ);

b) 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);

c) или она аморфна и безцвѣтна, но послѣ промывки водой 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);

d) 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 соотвѣтственное сѣрнистое соединеніе, то недостаточно пропускать сѣроводородъ въ жидкость, приготовленную надлежащимъ образомъ, но безусловно необходимо озаботиться:

1) чтобы жидкость, находящаяся въ стклянкѣ, 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 стклянкѣ. 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 осядетъ вполнѣ на дно или стѣнки стклянки, такъ чтобы находящаяся надъ нимъ жидкость сдѣлалась совершенно прозрачной. Подогрѣваніе по временамъ жидкости способствуетъ выдѣленію, но не можетъ быть совѣтуемо; переходить при этомъ температуру 48—50° Ц. не умѣстно. Если жидкость не вполнѣ насыщена сѣроводородомъ, то уже при 35° мышьякъ можетъ постепенно снова переходить въ растворъ. Если жидкость была нагрѣваема, 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 соединеній). 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 буроватаго 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 впослѣдствіи—прежде, чѣмъ сѣрнистый мышьякъ будетъ отфильтрованъ,—избытокъ сѣроводорода долженъ быть удаляемъ нагрѣваніемъ, 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.

приведенныхъ 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, недѣйствующія, 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 насыщенной сѣроводородной водой, азатѣмъ 2 или 3 раза перегнанной водой [1]).

Получается осадокъ:

Желтый
- *Мышьякъ*; отфильтрованный и промытый осадокъ растворимъ въ амміякѣ и сѣрнистомъ аммоніѣ и нерастворимъ въ умѣренно концентрированной соляной кислотѣ.
- *Олово*; осадокъ нерастворимъ въ амміякѣ, растворимъ въ сѣрнистомъ аммоніѣ, а при нагрѣваніи также и въ умѣренно концентрированной соляной кислотѣ.
- *Кадмій*; осадокъ нерастворимъ въ амміякѣ и сѣрнистомъ аммоніѣ, но растворимъ въ умѣренно концентрированной теплой соляной кислотѣ; растворяется въ кипящей разведенной сѣрной кислотѣ (1 : 5).

Оранжевый — *Сюрьма*; осадокъ относится также, какъ осадокъ олова.

Бурый — *Золото*; осадокъ нерастворимъ въ амміякѣ, растворимъ въ сѣрнистомъ аммоніѣ, въ соляной кислотѣ трудно растворимъ, въ царской водкѣ легко.

[1]) Сравнительно съ сообщенными здѣсь пріемами осажденія нѣкоторые другія способы, особенно способъ, предложенный первоначально Валентиномъ Розе (см. *Otto*, Ausmittelung, 2 изданіе, стр. 47), являются менѣе точными и потому описаніе ихъ было бы излишне.

Чернобурый — *Висмутъ*; осадокъ нерастворимъ въ амміякѣ и сѣрнистомъ аммоніѣ, но растворимъ въ соляной кислотѣ.

Черный
- *Ртуть*; осадокъ растворяется въ сѣрнистомъ аммоніѣ мало, въ сѣрнистомъ каліѣ легко, въ соляной кислотѣ трудно, въ царской водкѣ легко.
- *Серебро* (слѣды); осадокъ нерастворимъ въ сѣрнистыхъ щелочахъ, трудно растворяется въ умѣренно концентрированной соляной кислотѣ и легче въ азотной кислотѣ обыкновенной концентраціи.
- *Свинецъ*; относится также, какъ осадокъ отъ серебра. До тѣхъ поръ, пока жидкость ненасыщена сѣроводородомъ, можетъ образоваться красный или красновато-бурый осадокъ сульфо-хлористаго свинца.
- *Мѣдь*; осадокъ не вполнѣ нерастворимъ въ сѣрнистомъ аммоніѣ, растворяется въ растворѣ ціанистаго калія; 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 спеціяльномъ 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 позднѣе можетъ выдѣлиться столько сѣрнистаго мышьяка, сѣры или органическихъ веществъ, что желтый цвѣтъ послѣдняго рода осадковъ маскируетъ черный цвѣтъ сѣрнистой ртути.

Жидкость обработывается 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 большаго количества свободной кислоты, часть послѣдней можетъ быть насыщаема амміякомъ, 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 — *Цинкъ*; осадокъ растворяется въ разведенной теплой сѣрной кислотѣ; растворъ безцвѣтенъ.

Черный — *Никель*; осадокъ растворяется въ разведенной теплой сѣрной кислотѣ; растворъ зеленый.

Черный — *Кобальтъ*; осадокъ растворяется въ разведенной теплой сѣрной кислотѣ; растворъ красный. Ціанистый калій 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 амміяка и, если нужно, еще обработываются небольшимъ количествомъ сѣрнистаго аммонія. Должны выдѣлиться осадки:

Черный или Тѣлеснаго цвѣта — *Желѣзо* / *Марганецъ* — осадокъ растворимъ въ уксусной кислотѣ, нерастворимъ въ калійномъ щелокѣ.

Синевато-зеленый — *Хромъ*; Безцвѣтный — *Алюминій* — осадокъ растворимъ въ калійномъ щелокѣ.

О дальнѣйшемъ изслѣдованіи этихъ осадковъ я приведу необходимыя указанія тоже при спеціяльномъ описаніи отдѣльныхъ металловъ.

Прибавленіе. Жидкость, недающая 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 соединеній.

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 соединеній, та легкость, съ которою вещества, содержащія мышьякъ, могутъ быть пріобрѣтаемы 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 соединеній, которыя, кромѣ *металлическаго мышьяка*, наичаще *служатъ для отравленій*, должно назвать: *мышьяковистую кислоту* (наиболѣе употребительное вещество), *красный сѣрнистый мышьякъ* (реальгаръ, сандаракъ), *желтый сѣрнистый мышьякъ* (аурипигментъ, Rauschgelb, Königsgelb), *мышьяковистокислую окись мѣди* (шелевая или шведская зелень) и *двойное соединеніе этой соли съ уксусно-кислой окисью мѣди*, которое нерѣдко употребляется недозволеннымъ образомъ при выдѣлкѣ обой, бальныхъ 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 *амміячная* (liquor arsenicalis Bietti и Pearsoni), *содержащія мышьякъ анилиновыя краски*, *мышьяковисто-кислыя соли кали и натра* (liquor arsenicalis Fowleri), *кошенильная или вѣнская красная краска* (соединеніе красящаго вещества фернамбука съ мышьяковой кислотой и глиной) и *двойныя соединенія сѣрни-*

стаго мышьяка съ *сѣрнистымъ каліемъ*, *сѣрнистымъ натріемъ* и *сѣрнистымъ кальціемъ*, изъ которыхъ нѣкоторыя, употребляемыя 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. Vierteljahschr. 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 хининъ*, а также *какодиловая кислота*. (Стеариновыя свѣчи, приготовлявшіяся иногда съ прибавленіемъ мышьяковистой кислоты, и восковыя свѣчи, окрашенныя швейнфуртской зеленью, должны при горѣніи распространять въ воздухѣ 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 Геленъ[1]). Вредное дѣйствіе, наблюдаемое отъ пребыванія людей и животныхъ во влажныхъ помѣщеніяхъ, оклеенныхъ обоями съ содержаніемъ мышьяка или окрашенныхъ мышьяковыми водяными красками, приписывается этому веществу.

§ 345. Вопросъ о томъ, *въ какой формѣ всасываются различные мышьяковые препараты* и въ какой формѣ они дѣйствуютъ, долженъ пока оставаться неразрѣшеннымъ [2]). 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. *Валетта* въ Lyon méd., т. 7, стр. 440. Jahresb. f. Pharm., 1870, 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 фармакологію Шроффа, въ особенности же на его статью въ Zeitschrift d. Wiener Aerzte, 1857, № 1 и 1859, № 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 мочею. 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 мочею [2]). Бѣлый мышьякъ, введенный въ желудокъ in substantia, растворяется, какъ извѣстно, трудно и медленно; жиры, которые препятствуютъ смачиванію водою, замедляютъ раствореніе и всасываніе.

§ 346. Относительно *припадковъ*, наступающихъ при *хроническомъ* отравленіи *мышьякомъ*, при которомъ причинами заболѣванія должно считать долговременное 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), накожныя 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 мышьякомъ [3]). Зайковскій, въ дополненіе къ прежнимъ наблюденіямъ Вирхова надъ патолого-анатомическими измѣненіями, развивающимися при отравленіи фосфоромъ [4]), наблюдалъ въ недавнее время измѣненія, происходящія у кроликовъ при столь малыхъ дозахъ мышьяковистой и мышьяковой кислотъ,

[1]) См. *Богомолова* въ Centralbl. f. d. med. Wissensch., 1868, № 39 и 40.

[2]) См. упоминаемыя ниже диссертаціи Хомса и Лебана.

[3]) Здѣсь мы должны напомнить также и то обстоятельство, что нѣкоторыя животныя обнаруживаютъ малую чувствительность къ мышьяковымъ препаратамъ и даже люди (нѣкоторые обитатели Штиріи и т. д.), послѣ долговременнаго употребленія мышьяковистой кислоты (и сѣрнистаго мышьяка), привыкаютъ къ ея ядовитому дѣйствію.

[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 канальцы закупорены жировыми капельками. Въ мышцахъ сердца и діафрагмы также часто находился жиръ, равно какъ и въ эпителіѣ, выстилающемъ желѣзы кишечнаго канала. Кромѣ того, эпителій часто являлся разбухшимъ. При употребленіи мышьяковой кислоты, всѣ явленія выступали явственнѣе, но теченіе отравленія было нѣсколько медленнѣе, чѣмъ при мышьяковистой кислотѣ [1]). 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 кишекъ,—воспаленіе, которое часто распространяется на пищеводъ и полость рта и въ нѣкоторыхъ случаяхъ имѣетъ слѣдствіемъ омертвѣніе и прободеніе соотвѣтственныхъ 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 наркоза, при чемъ нельзя замѣтить никакихъ рѣзкихъ патологическихъ измѣненій [2]). Грогэ и Мозлеръ приводятъ случай отравленія мышьякомъ человѣка, 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 *Вёлера* и *Фрерикса* въ Annal. d. Chem. u. Pharm., т. 65, стр. 343. — У *Шроффа* въ Buchner's Repert. f. Pharm., т. 2, стр. 201 и l. c. — Объ отравленіяхъ мышьякомъ послѣ наружнаго употребленія и послѣ введенія во влагалище см. соотвѣтственную литературу въ Vierteljahrschr. f. ger. Med., т. 23, стр. 110. Нѣкоторые, неупомянутые тамъ случаи, находятся у *Тардьё-Руссена* (Etude médicolégale et clinique sur l'empoisonnement, Paris, 1867. Baillière et fils.—Нѣмецкое изданіе Тейле и Людвига, Эрлангенъ, 1868, Энке).

[2]) Одинъ подобный случай описываетъ *Гейдловъ* въ Berlin. klin. Wochenschr., 1865, № 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, бо́льшая 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 гніеніе или даже постепенно мумифицируются.*

§ 348. Мы упоминали уже ранѣе, что, послѣ принятія значительныхъ дозъ мышьяковыхъ препаратовъ, весьма часто наступаетъ *рвота*. Это въ особенности относится, по Гуземану [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 больнаго сохраняется [3]), и не можетъ быть получено никакого иного объэкта, 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. — Нѣсколько поучительныхъ случаевъ отравленія мышьякомъ описалъ *Кеберъ* въ Vierteljahrschr. 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 Тардьё-Руссена.

[4]) Можно считать доказаннымъ, что не слишкомъ большія дозы вѣрнѣе производятъ смерть, чѣмъ очень большія количества, при которыхъ сильная и быстро наступающая рвота часто производитъ столь совершенное удаленіе ядовитыхъ веществъ, что больной бо́льшею частью поправляется. О нѣкоторыхъ, относящихся сюда, случаяхъ см. *Бухнера*, N. Repert. f. Pharm., т. 12, стр. 97.

§ 349. Еще не вполнѣ доказано, что нѣкоторые органы тѣла отличаются особенною наклонностію къ воспріятію и удержанію мышьяка. Установлено, однако, что онъ весьма легко переходитъ въ кровь и вмѣстѣ съ нею распространяется по всему тѣлу. 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 желательно даже открыть присутствіе мышьяка и въ другихъ органахъ, а также въ мышцахъ. Орфила и Тардьё уже много лѣтъ назадъ находили мышьякъ во всѣхъ органахъ тѣла [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 пузыря мушки у одного отравленнаго мышьякомъ было найдено присутствіе яда, что можетъ служить доказательствомъ долеваго 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]) Нѣкоторые анализы, при которыхъ имѣется въ виду распредѣленіе мышьяка по отдѣльнымъ органамъ отравленныхъ, сообщаетъ Людвигъ въ нѣмецкомъ изданіи книги Тардьё-Руссена, на стр. 197.

[2]) Послѣ наружнаго употребленія мышьяковыхъ соединеній *Витри* (Annal. d'hyg. publ., т. 36, стр. 141) и *Тардьё-Лоренъ-Руссенъ* (Etude médico-légale) доказали присутствіе мышьяка въ различныхъ органахъ тѣла.

[3]) См. объ этомъ мнѣнія Орфилы и Тардьё 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 погибали отъ намѣреннаго отравленія мышьяковистой кислотой, можно было еще спустя 17 дней [2]) послѣ введенія яда въ тѣло доказать присутствіе мышьяка въ мочѣ. Въ цитированной ниже работѣ Кирхгеснера сообщается случай, въ которомъ, при хроническомъ отравленіи мышьякомъ человѣка, спустя еще 6 недѣль послѣ прекращенія введенія мышьяка, послѣдній былъ находимъ въ мочѣ и, еще 2 недѣли спустя, все еще былъ находимъ въ каловыхъ массахъ. Лѣкарства, 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 человѣкомъ, также могутъ находиться небольшія количества мышьяка. Растенія, произростающія 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° 5, т. 6, стр. 524.

[2]) *Бухнеръ*, l. c., см. также *Шеффера*, Chem. Centralbl., 1858, стр. 168.

[3]) Особеннаго вниманія заслуживаетъ какодиловая кислота, введенная въ медицину въ недавнее время *Іохгеймомъ* (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 соединеній 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, Ростокъ, 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 охренно-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 къ 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 слои земли, лежащіе непосредственно подъ гробомъ или подъ находящимися въ немъ останками, могутъ постепенно проникать содержащія мышьякъ жидкости, происходящія изъ трупа, и что съ другой стороны мышьякъ, находимый 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, Фрезеніусъ.

[3]) См. Vierteljahrschr. 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 *Вильдунгена*, ibid., стр. 263; относительно *Дрибурга* и *Либенштейна*, ibid., т. 51, стр. 145; относительно *Пирмонта*, ibid., т. 74, стр. 19.

[5]) См. *Зонненшейна*, Arch. f. Pharm., т. 3 (3-te R.), стр. 455.

нечистой сѣрной кислотой, то послѣдняя можетъ обусловить содержаніе хлористаго мышьяка въ атмосферныхъ осадкахъ (см. Зонненшейна въ Arch. f. Pharm., т. 193, стр. 245.) Наконецъ, слѣдуетъ обратить вниманіе, не былъ ли гробъ окрашенъ охрой, содержавшей мышьякъ или тому подобной краской (см. цитированный выше случай Фрезеніуса).

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 Тардьё-Руссена, чтобы въ трупѣ образовался мышьяковокислый амміякъ, который можетъ извлекаться протекающей водой. Гораздо скорѣе можетъ произойти сѣрнистый мышьякъ, который легко растворимъ въ амміячныхъ 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 судьѣ 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, *которыя обусловливаются 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 неизбѣжно часть краски постепенно отторгается механически. Пыль комнаты, окрашенной швейнфуртской зеленью, всегда будетъ содержать бо́льшее или меньшее количество этого яда. Если желаютъ въ этомъ убѣдиться, то достаточно поставить нѣсколько чистыхъ тарелокъ и по прошествіи нѣсколькихъ дней или недѣли 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, бо́льшею 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 *мышьяковисто-водородный газъ*. Послѣдній долженъ происходить, подъ 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 какая-либо стѣна окрашена Шелевой зеленью, 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, сочиненіе *Шевалье*. Untersuchungen über die Gefahren, welche durch die Anwendung des Schweinfurter Grüns etc. verursacht worden. Нѣмецкій переводъ Артуса, Веймаръ, 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 возстановляющимъ образомъ на соединенія мышьяка, и послѣдній теряется вслѣдствіе улетучиванія. Въ остаткѣ отъ сожиганія, при употребленіи калійной или натронной селитры, часть этихъ солей остается, какъ уже сказано, неразложенной, а другая часть находится возстановленной 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 соединеніями, при чемъ водородъ его окисляется въ воду, а сѣра бо́льшею частію выдѣляется. Удаленіе азотной и азотистой кислотъ бо́льшею частію достигается избыткомъ сѣрной кислоты. Остатокъ отъ сожиганія, растворенный въ небольшомъ количествѣ воды, нагрѣваютъ 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 красные 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 потери 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, обработываться сѣроводородомъ. Указанныя выше правила, за исключеніемъ относящихся къ органическимъ примѣсямъ, приложимы и здѣсь. Нѣкоторые химики выражали опасеніе, что, при нагрѣваніи съ концентрированной сѣрной кислотой, мышьякъ можетъ улетучиваться, но Фрезеніусъ доказалъ [1]), что опасеніе это неосновательно до тѣхъ поръ, пока не выдѣляются 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 дестиллятъ, разведенный въ достаточномъ количествѣ воды, можетъ быть прямо обработываемъ сѣроводородомъ.

§ 355. *Обработка сѣроводородомъ* доставляетъ намъ во всѣхъ случаяхъ *блѣдно-желтый, доходящій до лимонно-желтаго цвѣта, осадокъ*, содержащій трехсѣрнистый мышьякъ и сѣру, а также (способъ I) и бо́льшее 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 сѣроводородомъ, въ томъ случаѣ, если мы хотимъ быть увѣренными, что ни малѣйшихъ слѣдовъ мышьяка не ускользнуло отъ наблюденія, Вёлеръ, (l. c.), а позднѣе Фрезеніусъ и Бабо (l. c.) предложили *прежде пропусканія сѣроводорода возстановлять 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 я совѣтую приготовлять сѣрнистую кислоту изъ концентрированной чистой сѣрной кислоты нагрѣваніемъ 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 кислаго сѣрнисто-кислаго натра. Во всякомъ случаѣ и здѣсь можно посовѣтовать 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 сѣроводорода по возможности, снова выдѣлить посредствомъ нагрѣванія всю сѣрнистую кислоту, такъ какъ въ противномъ случаѣ вслѣдствіе взаимнаго разложенія сѣроводорода и сѣрнистой кислоты, большое количество перваго сдѣлается недѣйствительнымъ и въ осадкѣ окажется очень много сѣры.* Такъ какъ мышьяковистая кислота *легко* и *быстро* осаждается сѣроводородомъ въ видѣ *трехсѣрнистаго мышьяка*, то послѣ совершеннаго насыщенія жидкости сѣроводородомъ 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 сѣроводородомъ въ кисломъ растворѣ на закись желѣза, воду и сѣру. Послѣдній процессъ требуетъ въ подобныхъ случаяхъ часто очень большихъ количествъ сѣроводорода и присоединяетъ къ окончательному осадку сѣрнистаго мышьяка очень большое количество свободной сѣры. Кипяченіе 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 сѣроводорода 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 сводится на окисленіе, при чемъ окисляющимъ средствомъ служитъ 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 нейтрализируютъ 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 нѣкоторыхъ 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 обработывать ѣдкимъ амміакомъ. Сѣрнистое соединеніе мышьяка, часть органическихъ веществъ и свободной сѣры растворяются въ этой жидкости [2]) (тогда какъ значительныя количества сѣрнистыхъ соединеній сюрьмы, ртути и мѣди, а также сѣрнистыя соединенія олова, золота, серебра, свинца и висмута, если они находятся, остаются нерастворенными). Бурая жидкость при помѣшиваніи нейтрализуется чистой сѣрной кислотой, затѣмъ прибавляется еще избытокъ этой кислоты (приблизительно вдвое бо́льшее количество противъ употребленнаго для нейтрализаціи) и смѣсь нагрѣвается въ фарфоровой чашкѣ, при чемъ время отъ времени, при постоянномъ помѣшиваніи, прибавляютъ по нѣскольку сантиграммъ порошкообразнаго азотнокислаго натра. Нагрѣваніе 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 нагрѣванія она остается безцвѣтной или свѣтло-желтоватой. 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]). Фрезеніусъ (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 вполнѣ удовлетворяютъ потребности. Только ради полноты я замѣчу еще здѣсь, что было также предлагаемо осадокъ сѣрнистаго мышьяка, по раствореніи его въ калійномъ щелокѣ, окислять кипяченіемъ съ избыткомъ окиси мѣди въ мышьяковокислое кали. Полученный при этомъ

---

[1]) И здѣсь послѣ нейтрализаціи 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) растилать вынутую изъ воронки фильтру въ фарфоровой чашкѣ и смывать остатокъ амміакомъ. Если желаютъ избѣгнуть того, чтобы растворялись также слѣды мѣди и другихъ металловъ, то вмѣсто амміака берутъ растворъ ѣдкаго кали (см. *Виттерса* 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 бо́льшею частью не вредятъ, но 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 *Фрезеніусомъ* 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 цѣлію 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 состояніи [1]).

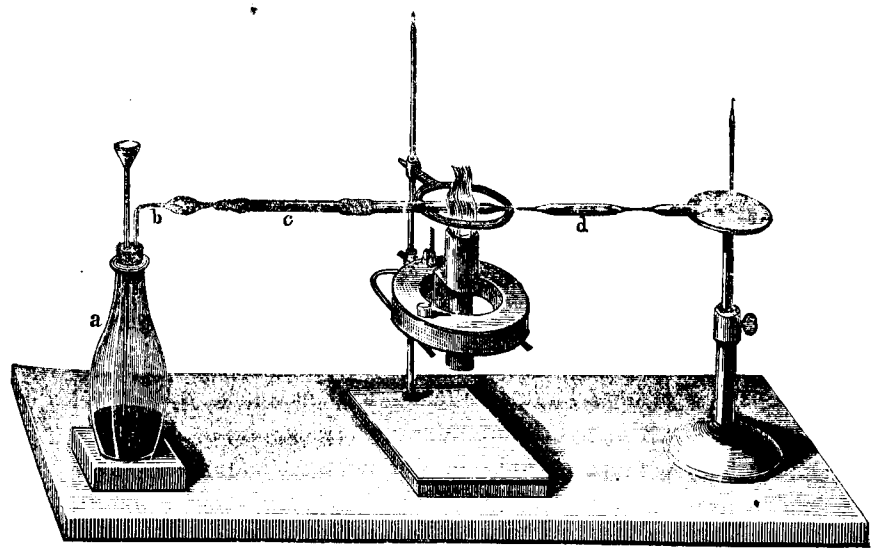
3. Газообразный мышьяковистый водородъ, будучи пропускаемъ чрезъ раскаленную (въ одномъ мѣстѣ) стеклянную трубку, разлагается: металлическій мышьякъ отлагается на болѣе холодныхъ частяхъ трубки въ видѣ налета, имѣющаго зеркальный блескъ. Смѣсь мышьяковистаго водорода и водорода, будучи зажжена на воздухѣ, 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 испытуемый растворъ въ аппаратъ очень маленькими порціями, то и тогда въ сосудѣ, служащемъ пріемникомъ 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. По видимому, до сихъ поръ при этомъ способѣ не можетъ быть вполнѣ избѣгнуто совмѣстное 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 *Драперъ* (Zeitschr. f. anal. Chem., т. 11, стр. 434).

только тогда сгораетъ 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 (Руссень и Драперъ рекомендуютъ магній) и разведенная сѣрная кислота (1 : 8). Ихъ помѣщаютъ въ довольно объемистую стклянку (рис. 9, a), наполнен-

Рис. 9.



ную не болѣе, какъ на одну треть, и закрытую пробкой съ двумя просверленными отверстіями. Чрезъ послѣднія проходятъ трубка съ воронкообразнымъ расширеніемъ на верху для наливанія кислоты и изслѣдуемой жидкости и другая колѣнчатая трубка b, которую полезно раздуть или до загиба или послѣ него, въ одномъ или въ двухъ мѣстахъ. Другой конецъ колѣнчатой трубки герметически соединенъ съ трубочкой c, наполненной хлористымъ кальціемъ и назначенной для высушиванія выдѣляющихся газовъ. Для этой цѣли можно употреблять или U-образно-изогнутую трубочку или обыкновенныя трубки для хлористаго кальція, употребляемыя при органическомъ анализѣ, но имѣется и особенный, спеціяльно для этой цѣли устроенный аппаратъ, въ которомъ U-образная трубка на одной сторонѣ

съужена; съуженная 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 стклянкѣ—кусочками ѣдкаго кали. При этомъ онъ имѣетъ въ виду при посредствѣ ѣдкаго кали нейтрализовать 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 желалъ бы удалить уже и потому, что оно дѣлаетъ обманчивою, вообще столь точную, пробу съ сѣрнокислой окисью серебра, о чемъ рѣчь будетъ ниже. Къ сожалѣнію, упомянутое употребленіе ѣдкаго кали пригодно только тамъ, гдѣ мы совершенно увѣрены въ отсутствіи сюрьмы (см. въ главѣ о сюрьмѣ) или гдѣ дѣло идетъ объ открытіи одного только мышьяковистаго водорода. Сюрьмянистый водородъ совершенно разлагается твердымъ ѣдкимъ кали, тогда какъ мышьяковистый водородъ не разлагается имъ даже въ присутствіи сюрьмянистаго водорода. Другой конецъ трубки съ хлористымъ кальціемъ соединяется съ стеклянной трубкой d, изъ *свободнаго отъ свинца*, по возможности, трудноплавкаго стекла, имѣющей въ длину отъ $^1/_2$ до $^3/_4$ метра, 5—7 милиметровъ въ просвѣтѣ и $1^1/_2$ милиметра въ толщинѣ стѣнки (рис. 10). Эта трубка назначена для нагрѣванія газовой смѣси на столько, чтобы мышьяковистый водородъ разлагался. Она должна быть надлежащимъ образомъ подперта, чтобы не гнулась при нагрѣваніи. Конецъ ея вытянутъ въ видѣ тонкаго острія. Отто совѣтуетъ предварительно съуживать ее непосредственно передъ тѣмъ мѣстомъ, гдѣ будетъ производиться нагрѣваніе, т. е., тамъ, гдѣ

Рис. 10.

[1]) См. *Otto*, Ausmittelung der Gifte, l. c.

[2]) Какъ показалъ Кольбе, въ томъ случаѣ, когда при дѣйствіи сѣркой кислоты на цинкъ развивается температура выше 36° Ц., часть сѣрной кислоты возстановляется въ сѣроводородъ (Annal. d. Chem. u. Pharm., т. 119, стр. 174).

долженъ отлагаться возстановленный мышьякъ (рис. 11), а Драперъ предлагаетъ вдвигать въ съуженное 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. Дальнѣйшее 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 стклянку 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 выгнанъ 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 бо́льшему или меньшему содержанію мышьяка, налетъ его появляется быстрѣе или медленнѣе. Только послѣ того, какъ при часовомъ пропусканіи газа чрезъ раскаленную трубку не получится никакого налета, можно считать достовѣрнымъ отсутствіе мышьяка. Для того, чтобы при продолжительномъ пропусканіи газа располагать равномѣрной струей его, Верникенъ совѣтуетъ—и я присоединяюсь къ его мнѣнію—вставлять въ стклянку 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 контрольныхъ 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 непагрѣтаго предварительно (въ трубкѣ) газа и введеніемъ въ пламя холодной фарфоровой пластинки получить на ней мышьяковый налетъ.

Для послѣдней цѣли всего лучше употреблять пластинку неглазированнаго фарфора (бисквитъ), 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 удается, и потому по отсутствію этой реакціи нельзя заключить объ отсутствіи мышьяка). Газъ не долженъ выходить изъ слишкомъ узкаго отверстія или слишкомъ сильной струей. Пластинка помѣщается приблизительно въ серединѣ пламени. Одно и то же мѣсто пластинки не должно оставаться въ пламени слишкомъ долго, такъ какъ иначе температура возвысится на столько, что отложившійся мышьякъ снова улетучится. Прежде всего и здѣсь, если только опытъ не производится совершенно грубо, высушиваніе зажигаемаго газа надъ хлористымъ кальціемъ непригодно. При полученіи этимъ путемъ мышьяковыхъ пятенъ можно посовѣтовать производить ихъ на различныхъ пластинкахъ, чтобы имѣть достаточно матеріяла для позднѣйшихъ реакцій, а также и сохранить нѣкоторыя изъ нихъ для представленія высшей инстанціи, какъ *corpus delicti*.

Описаннаго здѣсь опыта недостаточно для доказательства дѣйствительнаго нахожденія мышьяка. Сюрьма при подобныхъ условіяхъ выдѣлится также въ видѣ чернаго налета. Вскорѣ мы подробнѣе займемся вопросомъ, какія должны быть дальнѣйшія доказательство того, что полученный налетъ есть дѣйствительно мышьякъ.

Но прежде необходимо сказать еще о нѣкоторыхъ предосторожностяхъ, важныхъ для этого способа открытія.

[1]) Непастоящій фарфоръ не пригоденъ.

Въ случаѣ, если отъ недостатка кислоты развитіе водорода ослабѣетъ, должно рѣшительно остерегаться прибавленія въ стклянку концентрированной сѣрной кислоты; *съ самаго начала должно употреблять разведенную и уже вполнѣ охладившуюся сѣрную кислоту (1 : 8); при дальнѣйшемъ прибавленіи должно брать кислоту той-же концентраціи.* Если жидкость постепенно займетъ бо́льшую часть стклянки, то часть ея должно быть отливаема въ надлежащіе промежутки времени, а именно передъ прибавленіемъ жидкости, изслѣдуемой на мышьякъ. Присутствіе соединеній нѣкоторыхъ металловъ (ртути) препятствуетъ развитію мышьяковистаго водорода. Другіе металлы (висмутъ) должны быть, по крайней мѣрѣ, возстановлены водородомъ изъ имѣющихся ихъ соединеній 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 стклянку, служащую для развитія газа, такъ какъ тогда бо́льшею 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 понемногу 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 пріема. Очень хорошую услугу оказываетъ предложенный Рёллигомъ [1]), аппаратъ для развитія газа (рис. 15, 16) [2]), при чемъ высушивающую стклянку *h* должно замѣнить трубкой съ хлористымъ кальціемъ, а возстановительную трубку *k*—трубкой, изображенной на рисункѣ 11; острый конецъ послѣдней можетъ быть снабженъ платиновымъ наконечникомъ (подобно тому, какъ въ пояльной трубкѣ). (См. также главу о фосфорѣ). Понятно само собою что при этомъ въ стклянку *a* помѣщаютъ цинкъ, сѣрную кислоту и изслѣдуемую жидкость.

Конечно, платиновый наконечникъ устраивается 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 натръ начнетъ улетучиваться. Бо́льшею частью моментъ этотъ, узнаваемый по желтому натровому окрашиванію пламени, наступаетъ уже по прошествіи нѣсколькихъ секундъ, если газъ выходитъ не чрезъ платиновый наконечникъ. Характеристическое окрашиваніе пламени мышьяковистаго водорода было замѣчено Вакенродеромъ еще въ 1830 году.

Предѣлъ чувствительности реакціи въ Маршевомъ аппаратѣ былъ опредѣляемъ Отто. Жидкости, содержавшія $^1/_{100}$ милгрм. мышьяковистой кислоты въ 1 куб. сант., давали при употребленіи 80—100 куб. сант. еще явственный налетъ. Цвенгеръ (l. c.) даетъ, какъ предѣлъ чувствительности, присутствіе 0,1 млгрм. [3]) Найдено, что количество жидкости, приливаемой заразъ 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 *Митчерлиха* въ Lehrb. d. Chemie и Arch. f. Pharm., т. 35, стр. 121; далѣе, у *Мора* въ Zeitschr. f. anal. Chem., т. 5, стр. 298.

[3]) Другія, совершенно отличныя отъ приведенныхъ, данныя сообщаетъ, напримѣръ, *Франкъ* въ Zeitschr. f. anal. Chem., т. 5, 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 возстановляется въ случаѣ присутствія мышьяковистаго водорода. Впрочемъ, возстановленіе 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 тойже соли [2]). Въ первомъ случаѣ образуется бурое пятно возстановленнаго серебра, а во второмъ случаѣ изъ жидкости также выдѣляется металлическое серебро въ видѣ черно-бураго аморфнаго осадка, тогда какъ въ жидкости находится мышьякъ, окисленный въ мышьяковистую кислоту. Отфильтровавъ серебро, осадивъ затѣмъ избытокъ серебренной соли соляной кислотой и снова отфильтровавъ хлористое серебро, въ фильтратѣ получаютъ мышьяковистую кислоту, которую снова можно осадить сѣроводородомъ. Я полагаю, что, если при производствѣ этого опыта не произойдетъ никакого измѣненія серебренной 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., Брауншвейгъ, 1860 и Ausmittelung der Gifte, 3 Aufl., стр. 65.

[2]) Прежде употребляли для этой цѣли азотнокислую окись серебра, но, по моимъ наблюденіямъ, сѣрнокислая соль заслуживаетъ преимущества.

появляется бурое пятно, послѣднее не можетъ прямо служить *положительнымъ* доказательствомъ присутствія яда. Если не принято предосторожности для совершеннаго удаленія сѣроводорода, то послѣдній можетъ дать бурое пятно сѣрнистаго серебра. Точно также при недостаточномъ разрушеніи органическихъ веществъ, углеводородовъ и т. д., послѣднія могутъ дать тоже явленіе. Болѣе важно то обстоятельство, что фосфористый водородъ и сюрьмянистый водородъ даютъ такія-же окрашиванія, и хотя при правильномъ ходѣ анализа первый не можетъ находиться въ испытуемой жидкости, но присутствіе послѣдняго неизбѣжно, если только вообще находится сюрьма (и если сюрьмянистый 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 сюрьмянистый 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.

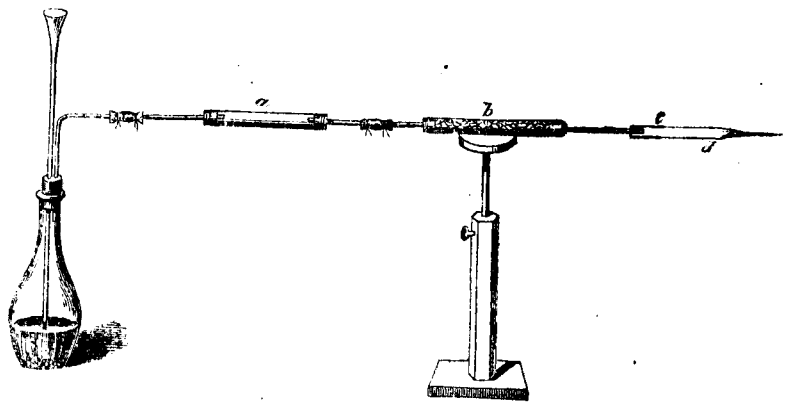
Сѣрнистый мышьякъ (нечистый) растворяется въ амміякѣ; растворъ выпаривается почти до суха; влажный еще остатокъ смѣшивается съ безводнымъ углекислымъ натромъ (приблизительно съ двойнымъ количествомъ по вѣсу), и смѣси придается форма маленькихъ цилиндровъ, которые возможно хорошо высушиваются при низкой температурѣ; затѣмъ высушенные цилиндры помѣщаются въ возстановительную трубку изображеннаго здѣсь прибора (рис. 12) и тамъ подвергаются дѣйствію 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, напитанная растворомъ судемы (лучше, какъ я полагаю, вмѣсто ваты

нагрѣваніемъ изъ возстановительной трубки удалена будетъ вся влажность, ее нагрѣваютъ помощію аргантовой лампы и полу-

Рис. 12.



чаютъ на болѣе холодныхъ мѣстахъ налетъ мышьяка (см. рис. 13: *d–e* мѣсто, въ которомъ цилиндъ нагрѣвается, *c–h* налетъ). Объясненіе этого процесса дано Г. Розе [1]). И здѣсь въ видѣ на-

Рис. 13.

лета получается чистый мышьякъ. Способъ этотъ въ сравненіи съ предъидущимъ 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 показалъ Розе (l. c.), выдѣляетъ не весь мышьякъ; и, наконецъ, и здѣсь сюрьма относится одинаково съ мышьякомъ. Преимущество этого способа состоитъ развѣ только въ томъ, что для развитія водорода не должно съ такой тщательностью приготовлять реактивы, свободные отъ мышьяка, такъ какъ мы имѣемъ средство вполнѣ очистить газъ отъ мышьяка прежде, чѣмъ онъ начнетъ дѣйствовать.

брать кусочки пемзы, а вмѣсто раствора судемы — растворъ сѣрнокислой окиси серебра). Понятно само собою, что пропусканіемъ чрезъ трубочку съ хлористымъ кальціемъ (*b*) газъ снова долженъ быть высушенъ. Во второй половинѣ послѣдней могутъ находиться кусочки ѣдкаго кали. Возстановительная трубка *c* приготовляется изъ части трубки, употребляемой для элементарнаго органическаго анализа. Понятно, что для развитія водорода можно также пользоваться видоизмѣненіемъ прибора Рёллига, изображеннаго на рис. 15 и 16.

[1]) Pogg. Ann., т. 90, стр. 565.

Дюфло и Гиршъ (l. c.) старались устранить потерю мышьяка, происходящую отъ неулетучиванія 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, нейтрализовали послѣднюю посредствомъ ѣдкаго кали (или натра), смѣшивали остатокъ съ шестернымъ количествомъ прокаленнаго виннаго камня и приготовляли 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 сюрьмой.

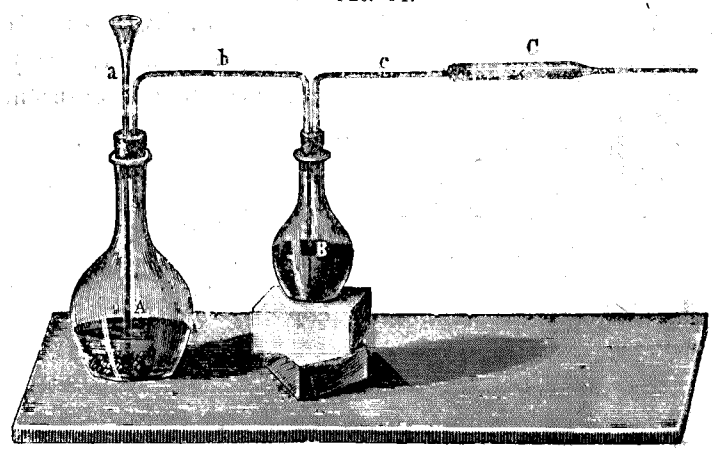
III. Способъ Фрезеніуса и Бабо [1]).

При этомъ способѣ мышьякъ стараются выдѣлить изъ соединенія его съ сѣрой, а именно посредствомъ нагрѣванія со смѣсью углекислаго натра и ціанистаго калія при устраненіи доступа атмосфернаго воздуха. Послѣднее достигается посредствомъ струи сухой углекислоты, которую получаютъ изъ мрамора помощію соляной кислоты, высушиваютъ надъ хлористымъ кальціемъ или сѣрной кислотой, а затѣмъ пропускаютъ чрезъ возстановительную 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 калія и помѣщается въ приборъ C. Смѣсь насыпаютъ на свернутую желобкомъ полоску карточной бумаги, послѣдняя вдвигается въ возстановительную трубку, затѣмъ трубка поворачивается около своей продольной оси на 180°, и бумажка извлекается пинцетомъ. И здѣсь, прежде чѣмъ приступить къ возстановленію, должно осторожнымъ нагрѣваніемъ помощію спиртовой лампы, по возможности, освободить смѣсь и самую трубку отъ находящейся въ нихъ влаги. Послѣ-

[1]) l. c. См. также *Фрезеніуса*, Anleitung zur qual. chem. Anal.

дующее нагрѣваніе совершается также помощію аргантовой спиртовой лампы или газовой горѣлки Бунзена. Мышьякъ выдѣ-

Рис. 14.

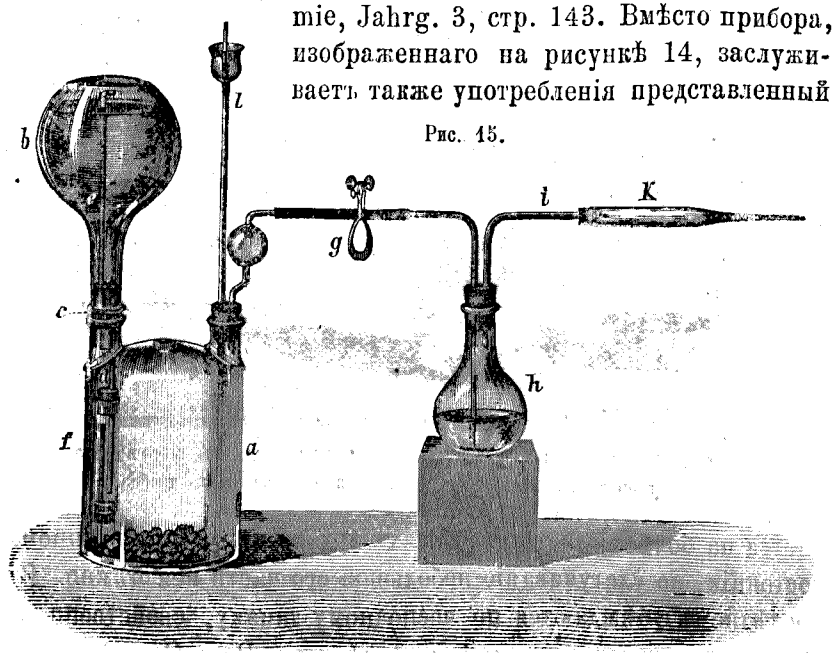


A, стклянка для развитія углекислоты. B, стклянка для высушиванія газа концентрированной сѣрной кислотой. C, возстановительная трубка.

ляется на болѣе холодныхъ частяхъ трубки въ возстановленномъ состояніи, но улетучиваніе небольшой его части неизбѣжно. Въ послѣднемъ убѣждаются по чесночному запаху, свойственному газу, выходящему изъ трубки. Далѣе, по Розе (l. c.), часть мышьяка, находящаяся въ видѣ соединенія сѣрнистаго мышьяка съ сѣрнистымъ натріемъ, избѣгаетъ возстановленія, а въ присутствіи свободной сѣры въ осадкѣ отъ сѣроводорода мышьякъ даже вовсе не будетъ улетучиваться. На этомъ основаніи можно посовѣтовать предварительно окислять сѣрнистый мышьякъ по способу, указанному въ § 357. Фрезеніусу удавалось открывать такимъ образомъ еще 0,0002 грм. мышьяковистой кислоты. По Цвенгеру (l. c.), можно открыть только 0,005 грм., по Отто,— не болѣе 0,001 грм. Вообще производство опыта требуетъ нѣсколько бо̀льшаго навыка, чѣмъ при способѣ Марша. *Большое преимущество этого способа заключается въ томъ обстоятельствѣ, что соединеніе сюрьмы при такихъ-же условіяхъ не даетъ налета возстановленной сюрьмы* (*равнымъ образомъ не вредитъ и присутствіе олова*. Розе, l. c.). 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

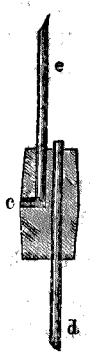
быть прямо изслѣдованы по этому способу. О возможномъ смѣшеніи получаемаго при этомъ мышьяковаго зеркала съ налетомъ изъ сѣрнистой ртути см. Фрезеніуса, Zeitschr. für anal. Chemie, Jahrg. 3, стр. 143. Вмѣсто прибора, изображеннаго на рисункѣ 14, заслуживаетъ также употребленія представленный

Рис. 15.



здѣсь приборъ Рёллига, пригодный, какъ для описаннаго, такъ и для другихъ подобныхъ опытовъ. См. рис. 15 и 16: *a* — Вульфова стклянка, наполненная до $^1/_3$—$^1/_2$ крупными кусочками мрамора, *b*—колба, прикрѣпленная къ стклянкѣ *a* посредствомъ пробки *c* и сообщающаяся съ нею чрезъ трубку *d*. Чрезъ трубку *e*, нѣсколько загнутую кверху и также укрѣпленную въ пробкѣ, при *c* (смотри рис. 16) возможенъ выходъ воздуха изъ стклянки *b*. Трубка *d* снабжена запирающимъ снарядомъ *f*; она должна доходить почти до дна стклянки *a*. Кислота прибавляется чрезъ обыкновенную, запирающуюся трубку *l* (съ воронкообразнымъ расширеніемъ). Закрытіе ея можетъ быть производимо посредствомъ нѣсколько съуженной конически стеклянной палочки съ надѣтой на нее каучуковой трубочкой. Зажимнымъ краномъ *g* регулируется струя газа [1]).

Рис. 16.



[1]) См. также *Фрезеніуса*, Anleit. zur qual. Analyse, изд. 12, стр. 180.

Относительно нѣкоторыхъ способовъ открытія мышьяка, основанныхъ на сходныхъ началахъ, но имѣющихъ значеніе только тамъ, гдѣ мы располагаемъ большимъ количествомъ матеріяла, сказано будетъ ниже.

IV. Способъ Цвенгера [1]).

Примыкаетъ 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 нагрѣвается до плавленія, сплавленная масса растворяется въ водѣ, и изъ раствора посредствомъ магнезіяльной смѣси [2]) и амміяка осаждается мышьяковокислая амміякомагнезія. Послѣднято рода осадокъ долженъ быть промытъ смѣсью изъ одной части амміяка 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 нагрѣваютъ, начиная снизу и постепенно доходя до окрашеннаго углемъ слоя, содержащаго мышьякъ. Когда нагрѣваніе дошло до этого слоя и можно быть увѣреннымъ, что атмосферный воздухъ вытѣсненъ окисью углерода и углекислотой, тогда верхнее отверстіе трубки запаиваетъ-

[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 амміякъ не давалъ никакого осадка.

[3]) Избытка нашатыря должно избѣгать, такъ какъ онъ дѣлаетъ осадокъ легче растворимымъ, и потому часть мышьяка можетъ быть потеряна. См. *Виттштейна* въ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 2, стр. 19; въ особенности же *Пуллера*, 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 амміякъ.

ся и нагрѣвается слой, содержащій мышьякъ. Послѣдній отлагается надъ этимъ слоемъ въ видѣ компактнаго узкаго кольца. Понятно, что способъ этотъ стремится къ устраненію тѣхъ неудобствъ, которыхъ нелишены способы Берцеліуса-Дюфло-Гирша и Фрезеніуса-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-магнезія не вполнѣ нерастворима въ водѣ. Цвенгеръ даетъ, какъ предѣлъ опредѣлимости мышьяка 0,02 млгрм. Само собою понятно, что такимъ-же образомъ можетъ быть изслѣдованъ и осадокъ сѣрнистаго мышьяка, полученный какимъ-либо другимъ путемъ.

V. Способъ Рейнша.

Можетъ имѣть значеніе только, какъ предварительная проба. Онъ обнаруживаетъ, по согласнымъ опытамъ Рейнша и Шерера (l. c.), 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 извѣстной 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 перемѣнномъ нагрѣваніи 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, сообщилъ 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. Тамже описаны и нѣкоторые контрольные опыты, предложенные Фрезеніусомъ.

кислота, возстановлять ее въ мышьяковистую посредствомъ сѣрнистой кислоты. Слѣдовательно, тамъ, гдѣ желаютъ воспользоваться этой реакціей, должно очень тщательно удалить избытокъ возстановляющаго средства. О реакціяхъ сюрьмы 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 вполнѣ 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 пачкаетъ. Налетъ же, произведенный сѣрнистой кислотой, имѣетъ болѣе темный черный цвѣтъ и можетъ быть удаленъ стираніемъ пальцами. Первый отпадаетъ при взбалтываніи съ амміякомъ въ видѣ листочковъ, второй не отпадаетъ; первый растворяется въ кипящей смѣси равныхъ объемовъ соляной кислоты (обыкновенной концентраціи) и воды съ развитіемъ водорода; второй не растворяется; первый исчезаетъ при нагрѣваніи мѣдной пластинки (высушенной) въ стеклянной трубочкѣ, при чемъ на болѣе холодныхъ частяхъ послѣдней отлагается бѣлое кристаллическое кольцо мышьяковистой кислоты (содержащее, по Линперту, 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. Сюрьма даетъ на мѣди болѣе синеватый налетъ, который при нагрѣваніи не даетъ кристаллическаго возгона. Сюрьмяный налетъ растворяется при нагрѣваніи съ водою, получившей щелочную реакцію отъ прибавленія небольшаго количества калійнаго щелока и красноватый цвѣтъ отъ марганцовокислаго кали, въ видѣ сюрьмянокислаго кали. Обезцвѣченную жидкость отфильтровываютъ отъ осажденной водной окиси марганца и испытываютъ послѣ подкисленія соляной кислотой на сюрьму посредствомъ сѣроводорода. 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, т. 145, стр. 441.

солей; органическія вещества лучше предварительно удалять, 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 дё 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, но результатъ его имѣетъ значеніе только тогда, когда всѣ реактивы, предварительно дѣйствующіе на объэктъ изслѣдованія, будутъ надлежащимъ 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 пробкой, чрезъ которую проходитъ съ надлежащимъ изолированіемъ платиновая пластинка, представляющая отрицательный полюсъ пятидюймовой батареи Грове, далѣе трубка съ воронкообразнымъ расширеніемъ и, наконецъ, газоотводная трубка. Послѣдняя назначена для проведенія образующагося мышьковистаго водорода въ приборъ съ хлористымъ кальціемъ, откуда онъ переходитъ въ трубку, въ которой можетъ быть нагрѣваемъ и разлагаемъ совершенно также, какъ и въ Маршевомъ аппаратѣ. Другая вѣтвь U-образной трубки открыта и соединена съ положительнымъ полюсомъ баттареи. 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 *Одлингомъ* и описанный въ Chemical News, 1863 (№ 189), стр. 27, а въ извлеченіи въ Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 2, стр. 388.

[2]) См. Verh. d. Würzburger phys. med. Ges., 1859. 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. 645, и, наконецъ, *Fresenius*, Zeitschr. für anal. Chem., т. 1, стр. 483.

пѣны устраняется прибавленіемъ небольшаго количества алкоголя. Для значительныхъ количествъ жидкости Блоксэмъ [1]) предлагаетъ употреблять стеклянный колоколъ, черезъ горлышко котораго, кромѣ стеклянной трубки для отведенія газа, проходитъ платиновая проволока, оканчивающаяся внизу платиновой пластинкой. Колоколъ затягивается снизу пергаментной бумагой и стоитъ въ цилиндрѣ съ разведенной сѣрной кислотой, въ которую также погружена платиновая пластинка. Послѣдняя служитъ положительнымъ полюсомъ баттареи Грове. Означенныя приспособленія можно произвести на діализаторѣ, изображенномъ на рисункѣ 2 (стр. 30). Предѣлъ чувствительности указывается при 0,00076 грм., что скорѣе слишкомъ много, чѣмъ слишкомъ мало. Большія количества соляной кислоты, а также сулемы препятствуютъ реакціи; мышьяковая кислота должна быть предварительно возстановлена въ мышьяковистую. Сюрьма при такихъ-же условіяхъ отчасти выдѣляетъ сурьмянистый водородъ. Остальные металлы остаются въ жидкости въ возстановленномъ 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 многихъ другихъ химиковъ, даетъ прекрасные результаты. Грэму [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 содержимаго желудка и изъ большаго числа другихъ смѣсей. Но такъ какъ въ большинствѣ 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. 645.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm., т. 121, стр. 63.

[3]) Neues Repert d. Pharm., т. 12, стр. 62.

[4]) l. c.

§ 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 (сюрьмой, 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 зеркальныхъ налетовъ. Впрочемъ, уже и здѣсь нельзя не указать на нѣкоторыя различія между мышьякомъ и сюрьмой.

Такъ называемыя мышьяковыя зеркала должны обладать слѣдующими свойствами.

1) Они должны образовать сѣрый сплошной слой, въ тонкихъ мѣстахъ обладающій бурымъ металлическимъ блескомъ (не бархатисто-черный, какъ при сюрьмѣ, и не состоящій при разсматриваніи въ лупу изъ отдѣльныхъ шариковъ, какъ это бываетъ большею частію при ртути). По краямъ они не должны являться сплавленными (какъ при сюрьмѣ). Наконецъ, мышьяковый налетъ образуется только *впереди* нагрѣваемаго мѣста, тогда какъ сюрьмяной налетъ (такъ какъ сюрьмянистый водородъ легче разлагается), отлагается большею частію, какъ впереди, такъ и позади нагрѣваемаго мѣста. Часто замѣчаютъ очень явственно двѣ различныя области въ мышьяковомъ зеркалѣ, одну болѣе бурую, и другую, болѣе металлически-блестящую; онѣ соотвѣтствуютъ двумъ видоизмѣненіемъ мышьяка, обладающимъ различною летучестію.

2) При нагрѣваніи въ струѣ водорода или другаго индифферентнаго газа они легко могутъ быть перегоняемы съ мѣста на мѣсто; при нагрѣваніи 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 отдѣльныхъ кристалликовъ, являющихся въ видѣ тетраэдровъ или октаэдровъ [1]).

[1]) Изображеніе ихъ см. у *Гельвига*, Das Mikroskop in der Toxicologie, 1865, табл. I. По Гельвигу, можно такимъ образомъ отличать еще количества въ 0,0006 грана. 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 стекляной трубки. Сюрьма гораздо труднѣе улетучивается въ струѣ водорода. Прежде, чѣмъ это произойдетъ, она измѣняется въ маленькіе, различимые подъ лупой, блестящіе шарики; при нагрѣваніи съ доступомъ воздуха она обращается въ аморфную окись сюрьмы. Ртутный налетъ при нагрѣваніи на воздухѣ не окисляется. Улетучивающаяся часть мышьяковаго зеркала распространяетъ характеристическій чесночный запахъ; сюрьма (и ртуть) не обнаруживаетъ никакого особеннаго запаха при улетучиваніи.

3) При смачиваніи растворомъ хлорноватисто-кислаго натра [1]) мышьяковый налетъ исчезаетъ почти мгновенно. Пятна же сюрьмы развѣ только механически отторгаются отъ пластинки, но сюрьма не растворяется. Если мышьякъ и сюрьма находятся одновременно, то первый, какъ болѣе летучій, находится по краю зеркала, сюрьма 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 аммонія, и смоченное мѣсто осторожно [3]) нагрѣвается до испаренія жидкости, то получается желтый остатокъ сѣрнистаго мышьяка; сюрьма даетъ оранжевый остатокъ сѣрнистой сюрьмы (Розе). Полученный при этомъ сѣрнистый мышьякъ нерастворимъ въ соляной кислотѣ обыкновенной концентраціи, тогда какъ сѣрнистая сюрьма растворяется въ ней. Если чрезъ трубку, въ которой находится мышьякъ или сюрьма, медленно пропускать слабую струю сѣроводорода и въ тоже время слегка нагрѣвать часть трубки, лежащую тотчасъ позади

[1]) Эта прекрасная проба, обнародованная впервые Бишофомъ, требуетъ, чтобы въ растворѣ не содержалось свободнаго хлора. Я приготовляю этотъ растворъ изъ хлорной извести, которую растворяю въ водѣ и до тѣхъ поръ обработываю углекислымъ натромъ, пока получается осадокъ углекислой извести. Жидкость, отфильтрованная отъ осадка и сохраняемая въ маленькихъ, совершенно наполненныхъ ею, стклянкахъ (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 переходитъ въ желтое, а сюрьма въ оранжевое или чернобурое сѣрнистое соединеніе (Фрезеніусъ, Петтенкоферъ). Если затѣмъ надъ сѣрнистыми соединеніями пропускать сухой хлористоводородный газъ [1]), то сюрьма улетучивается въ видѣ пятихлористаго соединенія, даже безъ дальнѣйшаго нагрѣванія соотвѣтственнаго мѣста трубки тогда какъ сѣрнистый мышьякъ остается неизмѣненнымъ.

5) При обливаніи каплей азотной кислоты, уд. в. 1,3, какъ сюрьма, такъ и мышьякъ, растворяются. Если растворъ приготовляется на холоду, то имѣющійся мышьякъ переходитъ въ него въ видѣ мышьяковистой кислоты, а эта послѣдняя даетъ съ растворомъ амміячной [2]) азотнокислой окиси серебра красивый желтый осадокъ мышьяковистокислой окиси серебра, лишь только жидкость сдѣлается совершенно нейтральной. Нейтральную реакцію можно получить также и осторожнымъ прибавленіемъ амміяка, и тогда потребуется только растворъ азотнокислой окиси серебра (см. § 360). Сюрьма при тѣхъ-же самыхъ условіяхъ не осаждается. Если, напротивъ, обработывать растворы въ азотной кислотѣ сѣроводородомъ, то должны выдѣлиться или желтый сѣрнистый мышьякъ или оранжевая сѣрнистая сюрьма. 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 (мышьяковокислая 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 амміяка, 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 чч. съ поваренной солью (приблизительно 1 ч.).

[2]) Растворъ азотнокислой окиси серебра обработывается амміякомъ до тѣхъ поръ, пока появившійся въ началѣ осадокъ снова растворится.

никакой мути. Напротивъ, по прошествіи этого времени профильтрованная (если нужно) жидкость отъ прибавленія магнезіяльной смѣси должна давать кристаллическій осадокъ мышьяковокислой амміяко-магнезіи, которая при изслѣдованіи по способу Цвенгера снова даетъ мышьяковое зеркало. Сюрьма при такихъ условіяхъ не осаждается, но если находится, то можетъ быть выдѣлена изъ фильтрата, послѣ отдѣленія мышьяковаго осадка и подкисленія соляной кислотой, сѣроводородомъ, въ видѣ оранжевой сѣрнистой сюрьмы.

7) Озонъ легко окисляетъ мышьяковыя пятна въ мышьяковую кислоту, дѣйствующую на синій лакмусъ; сюрьма исчезаетъ весьма медленно, и продуктъ ея окисленія не окрашиваетъ лакмуса. Если желаютъ произвести опытъ по способу Шёнбейна, 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 сюрьмы — въ красный.

8) Пары іода, по Лассеню, окрашиваютъ мышьяковое пятно сначала въ блѣдножелтый, а затѣмъ въ буроватый цвѣтъ; на воздухѣ и при слабомъ нагрѣваніи пятно обезцвѣчивается. Если налить на него сѣроводородной воды, то получается желтый сѣрнистый мышьякъ, растворимый въ амміякѣ. Сюрьма подъ вліяніемъ паровъ іода окрашивается въ кармелитовобурый цвѣтъ, а при доступѣ воздуха—въ оранжевый; отъ сѣроводорода получается оранжевая сѣрнистая сюрьма, нерастворяющаяся въ амміякѣ.

9) Пары брома дѣйствуютъ сходно съ парами іода. Мышьяковое пятно сначала окрашивается въ желтый цвѣтъ, сюрьмяное 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 іодновато-кислымъ и хлорновато-

кислымъ кали и съ нитропрусиднымъ натріемъ, которыя не особенно важны, то ихъ можно найти въ статьѣ Слатера [1]).

Если матеріяла недостаточно, чтобы произвести всѣ указанныя здѣсь пробы, то необходимо, по 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 объэктъ 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 наичаще 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 (Fliegenstein, arsenicum s. cobaltum) встрѣчается въ продажѣ часто въ видѣ скорлупообразныхъ кристаллическихъ массъ или въ видѣ грубыхъ металлическихъ блестокъ (остроугольные ромбоэдры) 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 нагрѣваніи же окисляется въ кристаллическую мышьяковистую кислоту. Во влажномъ воздухѣ онъ покрывается черноватымъ налетомъ (подокись, Suboxyd); будучи смоченъ водою и выставленъ на воздухъ, превращается частію въ мышьяковистую кислоту (а въ присутствіи озона—въ мышьяковую). Химическія свойства его, насколько они важны для насъ, изложены уже въ отдѣлѣ о мышьяковыхъ пятнахъ, и я ссылаюсь поэтому на реакціи, приведенныя въ § 359 въ пунктахъ 5, 7 и 8. Кромѣ того, должно обращать вниманіе еще на слѣдующія свойства.

Въ соляной кислотѣ обыкновенной концентраціи мышьякъ растворяется только при доступѣ воздуха; въ разведенной же сѣрной онъ не растворяется.

Концентрированныя сѣрная и азотная кислоты (около 1,3 удѣльнаго вѣса), окисляютъ его въ мышьяковую кислоту; точно также дѣйствуютъ соляная кислота и хлорноватокислое кали (§ 339, способъ I).

Въ жирныхъ маслахъ мышьякъ, говорятъ, нѣсколько растворяется.

При нагрѣваніи съ азотнокислымъ или хлорноватокислымъ кали получается мышьяковокислое кали (§ 339, см. способъ XI).

Расплавленные гидраты щелочей растворяютъ его, причемъ получается мышьяковистокислая соль и соединеніе мышьяка съ соотвѣтствующимъ металломъ (мышьяковая печень). Мышьяковистый металлъ (мышьяковистый калій или натрій) съ водою разлагается на гидратъ шелочи, твердый [1]) и газообразный мышьяковистый водородъ (съ очень противнымъ чесночнымъ запахомъ), и мышьякъ.

Амміякъ не растворяетъ мышьяка.

Мышьяковистая кислота (бѣлый мышьякъ, arsenicum album, acidum arsenicosum) находится въ продажѣ отчасти въ видѣ кусковъ, при раздробленіи которыхъ часто обнаруживаются, снаружи внутрь, всѣ три видоизмѣненія мышьяковистой кислоты, т. е., кристаллическое, фарфоровидное и стекловидное. Кромѣ того, она нерѣдко встрѣчается въ продажѣ и въ видѣ порошка, въ которомъ она бываетъ отчасти въ кристаллическомъ видѣ (октаэдры и комбинаціи ихъ съ кубомъ, а также тетраэдры).

Кислота кристаллизуется бо́льшею частію въ правильной системѣ въ формѣ октаэдровъ съ сильнымъ алмазнымъ блескомъ, рѣже въ двучленной системѣ. При возвышенной температурѣ она сначала плавится, а потомъ улетучивается; пары ея не имѣютъ ни цвѣта, ни запаха (это только тогда, когда реакція производится въ отсутствіи возстановляющихъ веществъ). Въ водѣ она растворяется медленно и съ трудомъ [2]) (жидкость имѣетъ кислую реакцію); въ алкоголѣ растворяется мало. Жиры сильно затрудняютъ растореніе. Этими обстоятельствами и высокимъ удѣльнымъ вѣсомъ объясняется то, что при отравленіяхъ этой кислотой изъ изслѣдуемыхъ веществъ очень часто еще можно выдѣлить ядъ въ твердомъ видѣ. (Отмучиваніе и предварительныя пробы). Если это удается, то, разсматривая въ лупу или подъ микроскопомъ, можно несомнѣнно убѣдиться въ присутствіи описываемаго яда по кристалли-

[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 сахару и водки.

[1]) Такъ какъ твердый мышьяковистый водородъ представляетъ тѣло очень индифферентное и при образованіи его въ Маршевомъ аппаратѣ часть мышьяка легко ускользаетъ отъ наблюденія, то во всякомъ случаѣ желательно или вовсе избѣжать его образованія или, по крайней мѣрѣ, ограничить его возможно меньшими предѣлами.

[2]) Относительно растворимости отдѣльныхъ видоизмѣненій я ссылаюсь на статью *Бусси* въ Annal. d. Chem. u. Pharm., т. 64, стр. 286 и *Бухнера* въ N. Repert. f. Pharm., 1873, т. 22, стр. 265. Стекловидное видоизмѣненіе при обыкновенной температурѣ растворяется приблизительно въ 108 чч. воды, а фарфоровидное и кристаллическое—приблизительно въ 355 чч.

ческой формѣ и сильной свѣтопреломляемости. Въ разведенныхъ минеральныхъ кислотахъ (соляная) мышьяковистая кислота растворяется легче, точно также въ винокаменной кислотѣ, а съ винымъ 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 магнезіальною смѣсью кристаллическій осадокъ мышьяковокислой амміяко-магнезіи.

Водородъ (о дѣйствіи его въ Маршевомъ аппаратѣ, при изслѣдованіи по способу Блоксэма и пр., было уже сказано выше), уголь, ціанистый калій, щавелевокислыя соли и другія возстановляющія вещества отнимаютъ при нагрѣваніи отъ мышьяковистой кислоты кислородъ и превращаютъ ее въ мышьякъ или въ мышьяковистый водородъ. Точно также дѣйствуютъ и нѣкоторые металлы (наприм., цинкъ, магній).

Если желаютъ поскорѣе изслѣдовать какую-либо крупинку, 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, нагрѣваютъ 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, стараясь, однако, при этомъ, чтобы кусочки угля также нагрѣвались. Мышьяковистая кислота, выдѣляясь въ видѣ паровъ, должна пройти чрезъ слой разогрѣтаго угля и здѣсь возстановляется 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 бо́льшее по вѣсу количество сухой смѣси изъ равныхъ частей углекислаго натра и ціанистаго калія; все это вмѣстѣ всыпаютъ въ трубочку и, удаливъ влагу помощію осторожнаго нагрѣванія, накаливаютъ смѣсь до краснокалильнаго 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 употреблять также и возстановительную трубочку, изображенную на рис. 18.

Рис. 17.

Рис. 18.

Въ растворѣ, приготовленномъ помощію дымящейся соляной кислоты, мышьяковистая и мышьяковыя кислоты быстро возстановляются посредствомъ полухлористаго олова: получается объемистый бурый осадокъ. Бетгендорфъ, который очень одобряетъ эту реакцію, могъ опредѣлить посредствомъ нея еще 1 млгрм., при разведеніи 1:500000, а 2 млгрм. при 1:1000000 [1]). Вмѣсто 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, выдѣляетъ 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. ($^1/_{2000}$ грана) мышьяковистой кислоты. Тэйлоръ указываетъ, какъ крайній предѣлъ реакціи, 0,000015 грм. при разведеніи 1:40000 [2]). Если изслѣдуемое вещество имѣется въ достаточномъ количествѣ, то часть сѣрнистаго мышьяка можетъ быть представлена, какъ corpus delicti. Если желаютъ нечистый осадокъ, описанный въ § 353, превратить въ чистый сѣрнистый мышьякъ, то окисляютъ его помощію чистой дымящейся азотной кислоты, выпариваютъ жидкость до-суха, разрушаютъ содержащіяся въ остаткѣ органическія вещества нагрѣваніемъ съ сѣрной кислотой, извлекаютъ мышьяковистую кислоту изъ остатка помощію воды, подкисленной соляною кислотою, и обрабатываютъ фильтратъ сѣроводородомъ (см. Fresenius, l. c.). Полученный осадокъ растворимъ въ растворахъ сѣрнистыхъ щелочей и сѣрнистаго аммонія, а свѣже осажденный также и въ нагрѣтомъ растворѣ кислаго сѣрнистокислаго кали (трехсѣрнистая сюрьма и двусѣрнистое олово не растворяются); далѣе, въ ѣдкомъ амміакѣ и растворахъ щелочей, равно какъ въ водныхъ растворахъ углекислыхъ щелочей и углекислаго амміяка. Изъ растворовъ въ сѣрнистыхъ щелочахъ, сѣрнистомъ аммоніѣ, ѣдкомъ и углекисломъ амміакѣ и т. д., желтый сѣрнистый мышьякъ при нейтрализаціи какою-либо кислотою осаждается снова. Сѣрнистый мышьякъ, растворенный въ калійномъ 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 нейтрализаціи свободнаго амміяка азотной кислотой, выдѣляется въ видѣ желтаго осадка. Въ соляной кислотѣ обыкновенной концентраціи сѣрнистый мышьякъ не растворяется (сѣрнистыя же соединенія сюрьмы и олова при нагрѣваніи растворяются).

Нейтральный растворъ какой-либо мышьяковистокислой соли даетъ съ (нейтральнымъ 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 выдѣляется при кипяченіи или долгомъ стоянія металлическое серебро. Шереръ (l. c.) 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.

Нейтральный растворъ мышьяковистокислой соли даетъ съ сѣрнокислой 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.

нія 1:8610), растворимый въ кислотахъ, амміакѣ и ѣдкомъ кали. Соли закиси никкеля даютъ также зеленый, а соли закиси кобальта—персиково-красный осадокъ. Растворъ мышьяковистой кислоты въ избыткѣ ѣдкаго кали возстановляетъ при кипяченіи гидратъ окиси мѣди въ закись. Объ отношеніи мышьяковистой кислоты къ металлической мѣди см. при описаніи способа Рейнша.

Сѣрнокислая магнезія даетъ бѣлый осадокъ; известковая вода даетъ въ растворахъ, содержащихъ не менѣе $^1/_{4000}$ мышьяковистой кислоты, тоже бѣлый осадокъ, растворимый въ кислотахъ, а также въ избыткѣ мышьяковистой кислоты.

Подкисленный сѣрной кислотой растворъ марганцовокислаго кали обезцвѣчивается мышьяковистой кислотой; растворъ хромовой кислоты возстановляется въ зеленый растворъ хромовой окиси. Крахмальный клейстеръ, окрашенный іодомъ въ синій цвѣтъ, отъ дѣйствія мышьяковистокислаго натра обезцвѣчивается.

Если сухую мышьяковистую кислоту или какую-нибудь изъ ея солей смѣшать съ уксуснокислымъ кали или натромъ и нагрѣть смѣсь въ стеклянной трубочкѣ, то получается въ высшей степени характеристичный запахъ какодила.

Изъ солей мышьяковистой кислоты соли щелочей и амміяка растворимы въ водѣ, соли щелочныхъ земель и тяжелыхъ металловъ бо́льшею частію трудно растворимы, но въ разведенныхъ кислотахъ, а также въ амміякѣ онѣ растворяются. Выше мы сдѣлали уже достаточно указаній, руководствуясь которыми можно и въ этихъ соляхъ открыть мышьякъ.

Здѣсь я укажу еще только на то, что всѣ соли мышьяковистой кислоты, будучи нагрѣты на углѣ передъ паяльною трубкою, издаютъ чесночный запахъ.

Если нужно изслѣдовать зеленые обои, чтобы узнать, не окрашены-ли они *Швейнфуртской* зеленью, то можно соскоблить немного краски, растворить въ разведенной сѣрной кислотѣ и растворъ прямо изслѣдовать въ Маршевомъ аппаратѣ. Или можно смочить одно изъ зеленыхъ мѣстъ соляной кислотой, затѣмъ нѣсколько разъ погрузить въ эту жидкость полированную мѣдную пластинку и замѣтить, не образуется ли на пластинкѣ стальносѣраго налета мышьяковистой мѣди.

Паппенгеймъ совѣтуетъ также смачивать одно изъ зеленыхъ мѣстъ азотной кислотой и концентрированнымъ растворомъ азотнокислой окиси серебра, затѣмъ чрезъ 3—5 минутъ взять каплю этой жидкости на пропускную бумату и подвергнуть ее дѣйствію паровъ амміяка. Если зеленый цвѣтъ зависѣлъ отъ Швейнфуртской зелени, то пятно должно окраситься сначала въ желтый, а затѣмъ въ синій цвѣтъ; послѣдній долженъ на воздухѣ, при обыкновенныхъ условіяхъ, постепенно перейти опять въ желтый. Необходимо замѣтить, какъ желтое, такъ и синее окрашиваніе, такъ какъ только въ томъ случаѣ, когда явственно замѣчены были оба цвѣта, можно съ увѣренностью заключить о присутствіи предположеннаго яда.

Гагеръ [1]) предложилъ для изслѣдованія обоевъ, тканей и т. д. видоизмѣненіе описанной уже реакціи Беттендорфа. Изслѣдуемый предметъ вымачивается или настаивается въ продолженіи 15—20 минутъ въ чистой оффицинальной соляной кислотѣ. Изъ полученной такимъ образомъ жидкости берутъ около 20 капель и, сливъ ихъ въ широкій реактивный цилиндръ, прибавляютъ немного хлористаго натрія и полухлористаго олова, такъ что получается жидкая кашица, 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. Золу вываривають въ разведенномъ калійномъ 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 азотнокисломъ серебромъ. Черное окрашиваніе серебренной 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 Шклярека [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 возстановляться въ металлъ. Если желаютъ воспользоваться этимъ свойствомъ, то можно сдѣлать пробу въ аппаратѣ Марша или употребить способъ Берцеліуса-Дюфло-Гирша, Фрезеніуса-Бабо или Цвенгера; въ большинствѣ случаевъ можно также прибѣгнуть къ описанному, при опредѣленіи мышьяковистой кислоты, возстановительному способу съ содою и піанистымъ калісмъ. (Нѣкоторыя соли мышьяковой кислоты, напр., соль окиси желѣза, отличаются тѣмъ, что изъ нихъ мышьякъ или вовсе не улетучивается, или только отчасти. Какодиловая реакція примѣнима и здѣсь). Способъ Блоксэма не всегда даетъ совершенно точные результаты [4]). Мышьяковая кислота сама по себѣ принадлежитъ къ числу сильныхъ кислотъ; при быстромъ нагрѣваніи она не измѣняется даже при калильномъ жарѣ; при медленномъ же нагрѣваніи возстановляется 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 возстановляется сѣрнистой кислотой въ мышьяковистую кислоту. Въ алкоголѣ мышьяковая кислота растворяется мало, точно также и въ жирахъ.

Отъ сѣроводорода, даже и въ подкисленномъ растворѣ, муть образуется медленно, но при нагрѣваніи (до 60—70°) быстрѣе; однако, если жидкость насыщена сѣроводородомъ, то мышьякъ мало по малу осаждается вполнѣ.

---

[1]) Pharm. Centralh., 1872, стр. 145.

[2]) См. Arch. f. Anatomie и Physiol., 1866, стр. 481.

[3]) О санитарно-полицейскихъ мѣрахъ прусскаго правительства, имѣющихъ въ виду устраненіе вреда, приносимаго публикѣ и рабочимъ тѣми фабриками, на которыхъ при приготовленіи анилиновыхъ красокъ употребляется мышьяковая кислота, см. Berlin. klin. Wochenschr., 1865, № 35, стр. 363.

[4]) Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1, стр. 483 и l. c.

Получающійся при этомъ осадокъ имѣетъ свѣтложелтый цвѣтъ и содержитъ свободную сѣру и трехсѣрнистый мышьякъ [1]).

О наиболѣе 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, выдѣляющагося изъ растворовъ мышьяковой кислоты, вообще тѣже, что и для трехсѣрнистаго мышьяка. Описанная выше реакція съ серебромъ если опытъ устраивается 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 амміякѣ совершенно сходно съ мышьяковистокислой окисью серебра, а въ азотной кислотѣ—нѣсколько труднѣе.

Далѣе, изъ растворовъ мышьяковой кислоты выдѣляется отъ сѣрнокислой окиси мѣди синяя мышьяковокислая окись мѣди, отъ полуторохлористаго желѣза — бѣлая или желто-бѣлая мышьяковокислая окись желѣза, а отъ магнезіяльной смѣси—кристаллическій осадокъ мышьяковокислой амміако-магнезіи, 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 получаются бѣлые осадки, растворимые въ кислотахъ.

Изъ солей мышьяковой кислоты соли щелочей и амміака растворимы. Они изоморфны съ соотвѣтствующими солями фосфорной кислоты, но отличаются отъ нихъ тѣмъ, что на углѣ передъ паяльной трубкой издаютъ чесночный запахъ. Хотя пималта (синяя краска) и содержитъ мышьяковую кислоту, однако, она не ядовита, такъ какъ соединеніе, въ видѣ котораго кислота въ ней находится, совершенно нерастворимо 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. Удѣльн. вѣсъ его =3,54; онъ аморфенъ или кристалличенъ (косыя ромбическія призмы). Въ водѣ нерастворимъ, въ растворахъ щелочей растворяется. Послѣдняго рода растворъ отъ прибавленія нитропруссиднаго натрія окрашивается въ фіолетово-синій цвѣтъ. Крѣпкая азотная кислота, а также соляная кислота и хлорноватокислое кали окисляютъ его въ мышьяковую кислоту. Сплавленный съ селитрою, превращается въ мышьяковокислое кали. При нагрѣваніи со смѣсью ціанистаго калія 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, Rauschgelb) представляетъ то самое соединеніе, которое осаждается сѣроводородомъ изъ кислыхъ растворовъ солей мышьяковистой кислоты. Цвѣтъ его представляетъ различные оттѣнки отъ золотистожелтаго до лимонножелтаго. Онъ кристалличенъ (косыя ромбическія призмы), плавится при нагрѣваніи въ рубиновокрасную жидкость и летучъ. Къ растворяющимъ, окисляющимъ и возстановляющимъ веществамъ относится совершенно также, какъ и предъидущее 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 посовѣтовать пробу съ ціанистымъ каліемъ и содою. Какъ реальгаръ, искусственно приготовляемый на мышьяковыхъ заводахъ, такъ и фабрикуемый въ нихъ аурипигментъ всегда содержатъ мышьяковистую кислоту. Если въ трупѣ находятъ сѣрнистый мышьякъ, то необходимо изслѣдовать, не образовался ли онъ при гніеніи изъ другихъ соединеній мышьяка. Часто случается, что образовавшееся такимъ образомъ сѣрнистое соединеніе плотно прилегаетъ къ стѣнкамъ желудка и кишекъ, между тѣмъ какъ сѣрнистый мышьякъ, принятый въ готовомъ видѣ, равномѣрно распредѣляется въ содержимомъ этихъ органовъ.

[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).

§ 361. *Количественное опредѣленіе мышьяка* производится при изложенныхъ обстоятельствахъ или по способу Леволя, или путемъ осажденія въ видѣ сѣрнистаго мышьяка. Первый способъ, при которомъ мышьякъ получается въ видѣ мышьяковокислой амміако-магнезіи, 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 магнезіяльной смѣси. Такъ какъ въ осадокъ могутъ также перейти фосфорная кислота, окись желѣза, глиноземъ 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 сѣроводородомъ 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 калійномъ щелокѣ 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 амміяко-магнезіи можетъ происходить въ присутствіи азотно-кислыхъ и хлорновато-кислыхъ солей; поэтому предварительное выпариваніе съ сѣрной кислотой здѣсь излишне. Необходимо, однако, убѣдиться въ совершенномъ отсутствіи мышьяковистой кислоты, такъ какъ она также осаждается нейтральными магнезіяльными растворами. Осадокъ мышьяковокислой амміяко-магнезіи 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 амміяка до тѣхъ поръ, пока фильтратъ, нейтрализованный азотной кислотой, не будетъ больше давать осадка отъ прибавленія азотно-кислой окиси серебра. Такъ какъ мышьяковокислая амміяко-магнезія 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, что̀=39,477 частей мышьяка [1]). Еще лучше удалить съ фильтры, по возможности, весь осадокъ и подвергнутъ его въ фарфоровомъ тиглѣ слабому прокаливанію при красно-калильномъ жарѣ; остатокъ будетъ содержать 48,387% мышьяка. Для того, чтобы вознаградить потерю, неизбѣжную по причинѣ растворимости осадка въ той жидкости, изъ которой онъ получился, Фрезеніусъ [2]) совѣтуетъ присчитывать къ опредѣленному взвѣшиваніемъ количеству мышьяковокислой амміяко-магнезіи 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. 195, а также у *Пуллера*, l. c.

отсутствія такихъ легко возстановляющихся веществъ, которыя (какъ, напр., азотная, хлорноватая и хромовая кислоты, окись желѣза и т. д.) разлагаютъ сѣроводородъ 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 сѣроводородомъ и извлекая затѣмъ сѣрнистый мышьякъ амміякомъ; 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.

Чрезъ растворъ, подкисленный соляной кислотой, пропускается струя промытаго сѣроводорода до насыщенія, затѣмъ пропускаютъ чрезъ жидкость промытую углекислоту до тѣхъ поръ, пока не будетъ удаленъ избытокъ сѣроводорода. Осадокъ тотчасъ-же собирается на предварительно высушенную и взвѣшенную фильтру, промывается сначала водою, содержащею немного сѣроводорода, затѣмъ чистой водой и высушивается при 100°. Механически примѣшанная сѣра можетъ быть извлечена изъ осадка сѣрнистымъ углеродомъ, послѣ того какъ вода предварительно удаляется промываніемъ въ абсолютномъ алкоголѣ. 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 предъидущимъ, и составилъ ихъ оба такъ, что одинъ дополняетъ другой.

§ 363. *Между препаратами сюрьмы, 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 *пятисѣрнистая сюрьма* (sulfur auratum antimonii), *calcaria sulfurata stibiata*, *красная* и *черная* [1]) *трехсѣрнистая сюрьма* (первая въ особенности въ ея смѣсяхъ съ *окисью сюрьмы—kermes minerale*, *crocus metallorum*, *vitrum* и *hepar antimonii*), *сюрьмяное мыло* (sapo stibiatus), потомъ *окись сюрьмы* и содержащія ее смѣси (прежде особенно употреблявшіяся подъ именемъ *antimonium diaphoreticum ablutum* et *non ablutum*, cinis antimonii и пр.), наконецъ, *хлористая сюрьма*, растворъ которой въ соляной кислотѣ (*liquor stibii chlorati*) употребляется и понынѣ народомъ, особенно въ ветеринарной практикѣ, а также и въ техникѣ (для вытравливанія желѣза); какъ нормальная составная часть организма, сюрьма до сихъ поръ не открыта.

§ 364. Тошнотворное и рвотное дѣйствіе сюрьмяныхъ 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 слизеотдѣленіе, обусловленное пораженіемъ слизистыхъ оболочекъ желудка, кишекъ и дыхательныхъ путей. О мнѣніяхъ Нобилинга [2]), высказанныхъ имъ въ 1868 г. по поводу образа дѣйствія рвотнаго камня и роли, которую онъ приписываетъ при этомъ кали, я упоминаю здѣсь только ради полноты Въ хлористой сюрьмѣ обращаетъ на себя вниманіе ея ѣдкое дѣйствіе,

[1]) Въ торговлѣ часто встрѣчается вещество, подобное этому тѣлу, выплавляемое изъ сѣрно-сюрьмяныхъ рудъ, которое содержитъ большее или меньшее количество сѣрнистаго мышьяка. Вообще во многихъ сюрмяныхъ препаратахъ встрѣчается мышьякъ.

[2]) Zeitschr. f. Biologie, т. 4, стр. 40. См. также *Buchheim* и *Eisenmenger* (l. c.), *Радзіевскій*, Archiv f. Anat. u. Physiol., 1871, стр. 472.

которое до извѣстной степени совпадаетъ съ дѣйствіемъ крѣпкихъ минеральныхъ кислотъ. Между измѣненіями, наблюдаемыми въ организмѣ при употребленіи особенно большихъ количествъ сюрьмяныхъ препаратовъ, заслуживаютъ быть упомянутыми пустулы, появляющіяся послѣ наружнаго, а иногда и внутренняго употребленія.

При отравленіи сюрьмяными препаратами часто наблюдаются воспаленія и язвы желудка (пищевода, разлитая краснота portionis cardiacae) и кишекъ (ilei). Гиперэмія и гепатизація легкихъ и печени, о которыхъ говоритъ Мажанди, не могли быть подтверждены Аккерманномъ [1]). Опыты Зайковскаго [2]), приведенные при мышьякѣ, произведены были имъ и надъ сюрьмой (acidum stibicum и liquor stibii). Скармливая ежедневно отъ $^1/_2$—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 сюрьмы, тождественность жировой метаморфозы спустя 4—5 дней была значительно больше.. Относительно частностей этой работы я отсылаю къ оригиналу [3]).

§ 365. *Форма, въ которой всасываются сюрьмяные препараты*, неизвѣстна; для нѣкоторыхъ же еще сомнительно, всасываются ли они вообще. Въ общемъ кажется, что сюрьма имѣетъ также мало стремленія къ соединенію съ бѣлками, какъ и мышьякъ; по крайней мѣрѣ, до сихъ поръ, не представлены такія соединенія. Растворимыя соединенія сюрьмы, какъ и мышьяка, появляются, вскорѣ послѣ принятія ихъ внутрь, въ мочѣ, такъ что этотъ экскретъ заслуживаетъ особеннаго вниманія и при отравленіяхъ сюрьмой. Полное выдѣленіе сюрьмы длится и здѣсь довольно долгое время [4]). Въ печени (и легкихъ), а также и въ крови можно, по Жальяру, открыть, послѣ внутренняго употребленія сюрьмяныхъ препаратовъ, часть сюрьмы. Весьма

[1]) См. Virchow's Archiv f. pathol. Anatom., т. 25, стр. 531.

[2]) l. c.

[3]) l. c. и Centralblatt. f. med. Wissenschaften, 1865, n° 23.

[4]) См. сообщенія *Milon'a* и *Laveran'a* въ Comptes rendus, 21, стр. 631. *Bellini*, сообщеніе котораго въ Lo Sperimentale я знаю изъ реферата въ Jahresber. f. Pharm., 1868, т. 2, стр. 453.

большую важность для судебнаго изслѣдованія на сюрьму представляетъ кишечникъ и, при бывшей рвотѣ, извергнутыя массы.

§ 366. Для химика представляетъ большую трудность дать доказательства для отвѣта, *при какихъ обстоятельствахъ попала сюрьма, открытая имъ при судебномъ изслѣдованіи, въ объэктъ*, 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 большаго затрудненія опредѣлить, сколько сюрьмы еще *находится*, то часто нельзя установить, вслѣдствіе внѣшнихъ причинъ, сколько его первоначально *было*, въ особенности тамъ, гдѣ не вся рвота и не всѣ выдѣленія могли быть осторожно собраны и потомъ анализированы.

§ 367. Сюрьма также можетъ быть опредѣляема въ трупѣ въ продолженіи многихъ лѣтъ. Случайнаго попаданія ея въ остатки трупа должно менѣе опасаться, чѣмъ мышьяка..

§ 368. Относительно выдѣленія сюрьмы изъ органическихъ смѣсей можно мало прибавить новаго къ уже сообщенному. Здѣсь можно также рекомендовать разрушеніе съ хлорноватокислымъ кали. Мѣры предосторожности, приведенныя въ § 339, I, имѣютъ значеніе и здѣсь. Такъ какъ растворъ хлористой сюрьмы, при разведеніи водою, легко осаждаетъ основную хлористую сюрьму въ видѣ бѣлаго осадка, то слѣдуетъ, по возможности, предупредить могущую произойти отъ того потерю. Основная хлористая сюрьма растворима въ растворѣ виннокаменной кислоты.

§ 369. Слѣдуетъ упомянуть, что сюрьма 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 бывшій 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., 1865, стр. 1072 и 1105), открытіе яда представляло нѣкоторыя слабыя мѣста.

ношенія хлористой сюрьмы къ водѣ, не слѣдуетъ пропускать сѣрнистый водородъ въ слишкомъ кислый растворъ, такъ какъ осажденіе происходитъ тогда невполнѣ. Осажденная сѣрнистая сюрьма *оранжеваго* цвѣта. Въ ѣдкомъ амміякѣ и растворѣ двусѣрнистокислаго натра она почти нерастворима. Въ сѣрнистыхъ щелочахъ и сѣрнистомъ аммоніѣ она растворима, какъ и сѣрнистый мышьякъ. *При нагрѣваніи* съ соляной кислотой обыкновенной концентраціи она *легко растворима*. Нагрѣвая сѣрнистую сюрьму или какое-нибудь другое соединеніе сюрьмы съ азотною кислотою, получаютъ раствореніе только одной части, бо́льшая же часть сюрьмы остается нерастворенной въ видѣ окиси ея (сюрьмянокислая окись сюрьмы). При вспышкѣ съ достаточнымъ количествомъ азотнокислой щелочи или со смѣсью азотнокислой и углекислой соли, сюрьма и ея соединенія превращаются въ сюрьмянокислую соль. Если для этого были употреблены калійныя соли, то образуется растворимое сюрьмянокислое кали; если же была взята патронная соль, то получается *трудно растворимый* сюрьмянокислый натръ. Мышьякъ даетъ при этомъ легко растворимую патронную соль. Если хотятъ, при судебно-медицинскомъ изслѣдованіи, при которомъ предполагаютъ сюрьму 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 амміякомъ, отдѣлить фильтрованіемъ растворимое въ немъ (сѣрнистый мышьякъ) отъ нерастворимаго (сѣрнистая сюрьма). Растворъ сѣрнистаго мышьяка выпаривается до́-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 сюрьма. Сѣрнистая сюрьма, нерастворимая въ амміякѣ, точно также окисляется азотнокислымъ натромъ и продуктъ окисленія обработывается теплой водой. Все, что въ ней растворится, можетъ быть присоединено къ порціи, изслѣдуемой впослѣдствіи на мышьякъ. Трудно растворимый въ водѣ сюрьмянокислый натръ растворяется впослѣдствіи въ сѣрной кислотѣ и испытывается въ аппаратѣ Марша, какъ

содержащія мышьякъ вещества; или же, смѣшавъ съ ціанистымъ каліемъ, возстановляютъ его накаливаніемъ въ фарфоровомъ тиглѣ, при чемъ, однако-же, очень малыя количества сюрьмы пропадаютъ вслѣдствіе улетучиванія. Возстановленный металлъ можетъ быть отдѣленъ водою отъ посторонніхъ 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 соединеній 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 говорятъ, *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 сюрьмянистое серебро. 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 къ 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. 25, стр. 243.

[4]) См. объ этомъ *Гоффманна* въ Annal. der Chemie und Pharmacie, т. 115, стр. 287, гдѣ доказывается, что этотъ способъ годенъ для количественнаго опредѣленія обоихъ.

Совершенно нецѣлесообразно пропускать газовую смѣсь Маршева аппарата, въ которомъ опредѣляется сюрьма, черезъ ѣдкое кали. Твердое ѣдкое кали разлагаетъ, по моимъ наблюденіямъ, сюрьмянистый водородъ вполнѣ, тогда какъ мышьяковистый водородъ остается неразложеннымъ. Этимъ обстоятельствомъ, какъ я убѣдился, можно воспользоваться для опредѣленія мышьяковистаго водорода при сюрьмянистомъ водородѣ. Если сюрьмянистый водородъ заставить приходить 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 неопглощеннымъ и даетъ впослѣдствіи въ накаливаемой стеклянной трубкѣ свойственный ему налетъ.

Сюрьмянистый водородъ имѣетъ вообще гораздо бо́льшую наклонность къ разложенію, чѣмъ мышьяковистый, и потому аппаратъ Марша выдѣляетъ сюрьму не такъ совершенно, какъ мышьякъ [1]).

Хлористое золото разлагается сюрьмянистымъ водородомъ гораздо скорѣе, чѣмъ мышьяковистымъ. Концентрированная сѣрная кислота и растворъ ѣдкаго кали разлагаютъ его [2]).

§ 371. Между *реакціями* сюрьмы слѣдуетъ упомянуть еще о слѣдующихъ. Для ихъ производства приготовляютъ лучше всего растворъ возстановленной сюрьмы въ соляной кислотѣ съ небольшимъ количествомъ азотной, которая впослѣдствіи удаляется осторожнымъ нагрѣваніемъ. Если сѣрнистая сюрьма прямо растворяется въ соляной кислотѣ, то слѣдуетъ порціи, помѣченныя подъ второй и третьей рубрикой, нагрѣвать до тѣхъ поръ, пока не исчезнетъ вполнѣ запахъ сѣрнистаго водорода.

1) Прежде всего слѣдуетъ упомянуть объ оранжевой окраскѣ осажденной сѣрнистой сюрьмы, образуемой сѣрнистымъ водородомъ въ кислыхъ растворахъ сюрьмы и ея соединеній. Если этотъ осадокъ образуется въ тѣхъ растворахъ, которые содержатъ сюрьмянистую кислоту (окись сюрьмы) или въ тѣхъ, кото-

---

[1]) Черный, сюрьмусодержащій осадокъ, осѣдающій изъ жидкости въ Маршевомъ аппаратѣ, долженъ быть впослѣдствіи отфильтрованъ и испытанъ затѣмъ на сюрьму.

[2]) См. *Himmelmann* въ Apotheker, 1867, стр. 327.

рые содержатъ сюрьмяную, онъ всегда можетъ быть разсматриваемъ, какъ трехсѣрнистая сюрьма, къ которой въ послѣднемъ случаѣ прибавлена свободная сѣра или, если осажденіе производилось въ присутствіи виннокаменной кислоты — небольшое количество суперсульфида. При осажденіи сѣрнистой сюрьмы полезно также избѣгать присутствія азотной и хлорноватой кислотъ и другихъ окисляющихъ веществъ. Растворимость сѣрнистой сюрьмы, на сколько она имѣетъ здѣсь значеніе, была уже прежде указана. Здѣсь я въ особенности еще напоминаю, что при нагрѣваніи сѣрнистой сюрьмы или продуктовъ ея окисленія, полученныхъ обработкой теплой азотной кислотой, съ синеродистымъ каліемъ (см. мышьякъ § 360), какъ на воздухѣ, такъ и въ струѣ углекислоты (§ 358—способъ открытія Фрезеніуса-Бабо) сюрьма не улетучивается и потому не даетъ сюрьмянаго налета. Напротивъ, она улетучивается при нагрѣваніи металла или смѣси сѣрнистой сюрьмы, или окиси сюрьмы, или сюрьмяной кислоты съ синеродистымъ каліемъ въ струѣ водорода. Она, значитъ, улетучивается и тамъ, гдѣ мышьякъ открывается по способу Берцеліуса-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 трубочкѣ, какъ это описано для мышьяка въ § 360, не получается сюрьмянаго налета; точно также онъ не получается и при нагрѣваніи съ синеродистымъ каліемъ или щавелевокислымъ натромъ (опытъ Цвенгера). Однако, я думаю, что можно рекомендовать возстановляющій способъ Цвенгера, описанный при мышьякѣ, чтобы возстановлять сюрьму изъ ея соединеній, которую впослѣдствіи растворяютъ въ соляной кислотѣ для дифференціяльныхъ реакцій. При этомъ получается та выгода, что ни малѣйшая часть сюрьмы не пропадаетъ отъ улетучиванія. Получаемый здѣсь послѣ долгаго и сильнаго нагрѣванія остатокъ выщелачивается водою, остающаяся нерастворимая сюрьма промывается водою [1]) и обработывается потомъ далѣе. Впрочемъ, сѣрнистая сюрьма, какъ я въ этомъ убѣдился, не вполнѣ возстановляется 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 сюрьмы. Было-бы очень полезно окислять сѣрнистую сюрьму концентрированной азотной кислотой передъ обработкой щавелекислой солью.

[1]) Такъ какъ металлъ очень легко осаждается, то здѣсь, какъ и во всѣхъ подобныхъ случаяхъ, можно совѣтовать не фильтровать, а отдѣленіе жидкости производить отстаиваніемъ.

2) Растворъ сюрьмы въ соляной кислотѣ даетъ, если не содержится слишкомъ много свободной кислоты, отъ разведенія его достаточнымъ количествомъ воды бѣлый осадокъ основной хлорной соли (альгаротовъ порошокъ). Послѣдняя растворяется легко въ виннокаменной кислотѣ, а сѣрнистый водородъ выдѣляетъ изъ этого раствора сѣрнистую сюрьму оранжеваго цвѣта.

3) Порція раствора сюрьмы въ соляной кислотѣ, полученнаго тѣмъ или другимъ способомъ, осторожно выпаривается до тѣхъ поръ, пока не будетъ удалена бо́льшая 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 сюрьма [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 сюрьмы. 0,00005 грм. сюрьмы въ одномъ кубич. сантиметрѣ жидкости (приблизительно съ двумя каплями свободной соляной кислоты) давали у Фрезеніуса, который ввелъ этотъ способъ, по прошествіи $^1/_4$ 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 сюрьмяной кислоты или аналогичной ей пятихлористой сюрьмы 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 сюрьмы 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 перастворимъ 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 осадкѣ изъ олова и сюрьмы, сюрьма же растворяется только въ смѣси соляной кислоты съ азотной. Соединенія мышьяка превращаются 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 находятся 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 сѣрнистой сюрьмы, какъ *corpus delicti*.

§ 373. Изъ свойствъ сюрьмы и ея главнѣйшихъ соединеній можно упомянуть о слѣдующихъ:

Металлическая сюрьма (antimonium, stibium) отличается серебренно-бѣлымъ цвѣтомъ, значительнымъ металлическимъ блескомъ и грубо кристаллическимъ строеніемъ. Она кристаллизуется изоморфно съ мышьякомъ въ ромбоэдрахъ, тверда и настолько хрупка, что легко превращается въ порошокъ. Ея удѣльный вѣсъ 6,712. При 425° Ц. она плавится, въ сильномъ краснокалильномъ жарѣ улетучивается. Въ атмосферѣ, лишенной кислорода (въ водородѣ), она остается безъ измѣненія; въ атмосферѣ, его содержащей, она окисляется въ бѣлую окись сюрьмы. Если накаливаніе производится помощію паяльной трубки на углѣ, то онъ покрывается широкимъ бѣлымъ налетомъ. Образующіеся пары *безъ запаха*, если сюрьма была свободна отъ мышьяка.

Сюрьма не растворяется ни въ холодной концентрированной соляной кислотѣ, ни въ разведенной, ни въ концентрированной холодной сѣрной. Горячая концентрированная соляная кислота растворяетъ мелко раздѣленную сюрьму, превращая ее въ хлорную соль; горячая концентрированная сѣрная тоже растворяетъ (однако очень трудно), превращая ее въ сѣрнокислую окись сюрьмы. Азотная кислота окисляетъ сюрьму, оставляя бо́льшую часть окисла нерастворенною, въ видѣ бѣлаго порошка. Этотъ порошокъ, смотря по тому, была ли кислота разведенная или концентрированная, состоитъ или

изъ чистой окиси сюрьмы, или есть смѣсь окиси (соединеніе) съ сюрьмяной кислотой. Въ царской водкѣ сюрьма растворима легко.

Хлоръ (соляная кислота и хлорновато-кислое кали), бромъ и іодъ сильно дѣйствуютъ на сюрьму, образуя при этомъ или трехлористое соединеніе (пятихлористое—при употребленіи сухаго хлора въ избыткѣ), или такое-же бромистое, или іодистое. Сѣра, при нагрѣваніи, даетъ съ сюрьмой трехсѣрнистую сюрьму.

Азотнокислыя и хлорноватокислыя соли, нагрѣтыя въ смѣси съ сюрьмой, даютъ сюрьмянокислую соль.

Металлическая сюрьма употребляется для нѣкоторыхъ сплавовъ (словолитный сплавъ, подшипниковый сплавъ и пр.). Недавно предостерегали отъ употребленія ложекъ, приготовляемыхъ изъ сплава свинца и сюрьмы [1]). (Бокаллы изъ металлической сюрьмы—pocula emetica.—Pilulae aeternae).

Металлическая сюрьма или сѣрнистая сюрьма, встрѣченныя при химическомъ изслѣдованіи въ объектѣ, могутъ быть отдѣлены отмучиваніемъ.

Окись сюрьмы (сюрьмянистая кислота, stibium или antimonium oxydatum album) есть бѣлое кристаллическое вещество, которое, подобно мышьяковистой кислотѣ, кристаллизуется въ двухъ формахъ изоморфныхъ съ нею. При этомъ слѣдуетъ замѣтить, что окись сюрьмы встрѣчается чаще въ призматической формѣ, тогда какъ мышьяковистая кислота—въ октаэдрахъ. Окись встрѣчается также и въ аморфномъ видѣ. При нагрѣваніи она желтѣетъ, довольно легко плавится; при охлажденіи застываетъ въ кристаллическую массу и улетучивается лишь при гораздо болѣе высокой температурѣ, чѣмъ мышьяковистая кислота. Уголь, синеродистый калій, соли щавелевой кислоты и водородъ возстановляютъ окись сюрьмы въ металлъ, который улетучивается гораздо труднѣе, чѣмъ мышьякъ. Окись сюрьмы сплавляется во всѣхъ пропорціяхъ съ сѣрнистой сюрьмой (vitrum antimonii и проч.).

Окись сюрьмы очень мало растворима въ водѣ, на лакмусъ не дѣйствуетъ; соляная и винокаменная кислоты растворяютъ ее; азотная кислота—только слѣды. Сплавленная съ углекислымъ кали, она образуетъ сюрьмянистокислое кали, разлагающееся отъ воды съ выдѣленіемъ сюрьмянистой кислоты. При сплавливаніи съ азотнокислыми солями она образуетъ сюрьмянокислыя соли.

Кромѣ вышеописанныхъ реакцій, важны еще слѣдующія.

Ѣдкое и углекислое кали даютъ въ растворахъ окиси сюрьмы (въ соляной кислотѣ) бѣлые осадки, которые въ избыткѣ кислоты растворяются. Изъ растворовъ въ углекисломъ кали окись сюрьмы осаждается постепенно.

Амміякъ и углекислый амміякъ даютъ бѣлый осадокъ, нерастворимый въ избыткѣ.

Желтая кровяная соль даетъ бѣлый осадокъ, нерастворимый въ соляной кислотѣ и постепенно синѣющій.

Слѣдующія реакціи, предложенныя Бунзеномъ и Розе, могутъ служить для отличія окиси сюрьмы отъ сюрьмяной кислоты. Окись сюрьмы взвѣшивается въ водѣ, нѣсколько капель жидкости помѣщаются на фарфоровую пластинку и выпариваются. Еще теплый остатокъ овлажается каплей амміячной азотнокислой окиси серебра, отчего образуется черное пятно закиси серебра. Точно также растворъ окиси сюрьмы въ ѣдкомъ кали даетъ съ азотнокислымъ

[1]) Berlin. klin. Wochenschr., Jahrg. 1865, № 37, стр. 378.

серебромъ черный осадокъ закиси серебра, *нерастворимый въ ѣдкомъ амміакѣ*. Сюрьмяная кислота не даетъ этихъ реакцій. Окись сюрьмы возстановляетъ растворы золота и марганцовокислыхъ солей; для этого берутся растворы въ соляной кислотѣ. Сюрьмяная кислота не производитъ такого возстановленія. Сѣрноватистокислый натръ даетъ въ слабыхъ солянокислыхъ растворахъ окиси сюрьмы красный осадокъ. (Сюрьмяная киноварь).

Рвотный камень (tartarus emeticus, tartarus stibiatus, stibio-kali tartaricum) кристаллизуется прозрачными, безцвѣтными ромбическими октаэдрами и ихъ комбинаціями. Онъ растворяется приблизительно въ 15 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 буреетъ, выдѣляетъ сначала воду, потомъ пары съ запахомъ карамеля и оставляетъ, наконецъ, угленодобную массу, изъ которой вода извлекаетъ углекислое кали. Если при болѣе сильномъ нагрѣваніи слышится чесночный запахъ, то это значитъ, что рвотный камень былъ подмѣшанъ мышьякомъ. Для этой соли слѣдуетъ привести ея характерныя реакціи.

Амміякъ и углекислый амміякъ не осаждаютъ сначала ничего, впослѣдствіи же осаждаютъ невполнѣ окись сюрьмы.

Азотная кислота и сѣрная 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.

Полуторохлористое желѣзо образуетъ, по Клаусу [1]) въ разведенныхъ растворахъ желтый осадокъ, растворимый въ избыткѣ полуторохлористаго желѣза. Если послѣдняго 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).

Сѣрнистый водородъ вызываетъ только оранжевое окрашиваніе. Осадокъ получается лишь по прибавленіи азотной кислоты.

Оффицинальные 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 сѣрнистой сюрьмы. Примѣшанная металлическая или сѣрнистая сюрьма сообщаютъ этому препарату его сѣрый цвѣтъ.

Stibium oxydatum griseum (сѣрая окись сюрьмы) получается при дѣйствіи разведенной азотной кислоты на истолченную сюрьму. Препаратъ этотъ содержитъ небольшія количества неокисленной сюрьмы.

Подъ именемъ *antimonium diaphoreticum* подразумѣваютъ препаратъ получаемый при вспышкѣ сюрьмы или сѣрнистой сюрьмы съ селитрой. Составъ его мѣняется, смотря по количеству употребленной селитры. Главнымъ образомъ онъ содержитъ окись сюрьмы, сюрьмянокислое кали, неразложенную селитру и азотистокислое кали (или сѣрнокислое кали). Растворимыя части препарата

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 1, стр. 301.

удаляются выпариваніемъ съ водою, и такимъ образомъ получается *antimonium diaphoreticum ablutum* (ошибочно называемый antimonium oxydatum album).

Трехсѣрнистая сюрьма (antimonium crudum) есть наиболѣе распространенное въ природѣ соединеніе сюрьмы, служащее преимущественно исходной точкой приготовленія остальныхъ сюрьмяныхъ соединеній. Трехсѣрнистая сюрьма (сюрьмяной блескъ) встрѣчается бо́льшею частію въ лучисто-кристаллическихъ массахъ съ сѣрымъ металлическимъ блескомъ, дающихъ графитоподобный порошокъ. Ея удѣльный вѣсъ въ такомъ состояніи 4,62. Она чаще употребляется въ аморфномъ видѣ (подъ именемъ kermes minerale, stibium sulfuratum rubrum и пр., въ смѣси съ окисью сюрьмы); въ такомъ видѣ она красно-бураго или красно-оранжеваго цвѣта. Осадокъ, образуемый въ растворахъ окиси сюрьмы сѣрнистымъ водородомъ, есть тоже аморфная трехсѣрнистая сюрьма.

Оба вида сѣрнистой сюрьмы плавятся при возвышенной температурѣ и сгораютъ на воздухѣ въ окись сюрьмы (сюрьмянокислая окись сюрьмы) и сѣрнистую кислоту. Водородъ вполнѣ возстановляетъ ихъ въ теплѣ. Синеродистый калій и щавелекислый натръ возстановляютъ ихъ при нагрѣваніи не вполнѣ. Онѣ обѣ нерастворимы въ водѣ. Концентрированная горячая соляная кислота, а также и царская водка растворяютъ ихъ. Первая выдѣляетъ при этомъ сѣрнистый водородъ, который узнается, если поднести въ его струю свинцовую бумагу (черное окрашиваніе) или бумагу, напитанную свѣжеприготовленнымъ растворомъ нитропруссиднатрія въ разведенномъ амміякѣ (фіолетовое окрашиваніе). Азотная кислота окисляетъ, но полученную окись растворяетъ мало. Концентрированная сѣрная кислота превращаетъ въ сѣрнокислую окись сюрьмы. Кипящіе растворы ѣдкихъ и углекислыхъ щелочей растворяютъ въ жару сѣрнистую сюрьму (кристаллическую трудно, аморфную легко); растворъ при охлажденіи даетъ осадокъ kermes'a. Съ ѣдкими и углекислыми щелочами она сплавляется и образуетъ сульфосоль и сюрьмянисто кислую соль (hepar antimonii). Ѣдкій амміякъ не растворяетъ почти ничего, чѣмъ можно воспользоваться для извлеченія имѣющихся въ данномъ случаѣ примѣсей сѣрнистаго мышьяка. Объ остальныхъ качествахъ, на сколько они здѣсь заслуживаютъ вниманія, было говорено уже раньше.

Пятисѣрнистая сюрьма употребляется въ медицинѣ подъ именемъ золотистой сѣры (Goldschwefel, sulfur auratum antimonii, sulfur stibiatum aurantiacum). Ее приготовляютъ осажденіемъ нѣкоторыхъ сульфосолей пятисѣрнистой сюрьмы, соляной или разведенной сѣрной кислотою. Она представляетъ аморфный, оранжеваго цвѣта порошокъ, изъ котораго сѣрнистый углеродъ извлекаетъ два атома сѣры, почему его и разсматриваютъ, какъ смѣсь трехсѣрнистой сюрьмы съ сѣрою [1]). Въ водѣ она нерастворима, но разлагается ею постепенно, образуя небольшое количество окиси сюрьмы. При нагрѣваніи она теряетъ часть сѣры. Во многихъ химическихъ реакціяхъ она сходна съ трехсѣрнистой сюрьмою.

Calcaria sulfurato-stibiata есть сульфосоль кальція съ пятисѣрнистой сюрьмой; она, какъ и всѣ сульфосоли сюрьмы (соль Шлиппе), отличается тѣмъ, что отъ дѣйствія соляной кислоты даетъ при образованіи сѣроводорода оранжевый осадокъ пятисѣрнистой сюрьмы.

[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 сюрьма (butyrum antimonii) есть почти безцвѣтная, кристаллическая масса, плотности коровьяго масла. Она плавится при 73° и около 223° кипитъ. Во влажномъ воздухѣ она выдѣляетъ пары сол ной кислоты и переходитъ въ основную соль. Съ водой разлагается, выдѣляя бѣлый осадокъ основной соли (альгаротовъ порошокъ). Съ соляной кислотой даетъ безцвѣтный или желтоватый растворъ (liqu. stibii chlorati или muriatici по фармакопеямъ[1]). Этотъ растворъ, если онъ не содержитъ избыткомъ много свободной кислоты, точно также разлагается водою и осаждаетъ основную соль. При его кипяченіи небольшая часть соли можетъ улетучиться. Прочія реакціи сходны съ реакціями окиси сюрьмы, принимая въ соображеніе содержаніе хлора.

§ 374. *Количественное опредѣленіе сюрьмы* производится, въ виду имѣющихся цѣлей, лучше всего въ формѣ трехсѣрнистой сюрьмы, употребляя при этомъ мѣры предосторожности и манипуляціи, описанныя при мышьякѣ. Осажденіе сѣрнистой соли происходитъ обыкновенно изъ солянокислаго раствора, который предварительно подкисляется виннокаменной кислотой, если его впослѣдствіи разбавляютъ водой. Нагрѣваніе солянокислаго раствора до кипѣнія дѣлаетъ осадокъ зернистымъ, такъ что онъ можетъ быть легко вымытъ, 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 сюрьму въ сюрьмянокислую окись сюрьмы и какъ таковую взвѣсить. Для этого нагрѣвается сюрьма въ фарфоровомъ тиглѣ съ 30—50 частями по вѣсу (желтой) окиси ртути; смѣсь нагрѣвается, пока выдѣляются еще сѣрые пары, затѣмъ жаръ уменьшается, такъ что ртуть улетучивается постепенно. Послѣдніе слѣды окиси ртути удаляются на паяльномъ столѣ. 100 частей трехсѣрнистой сюрьмы содержатъ 71,77 частей сюрьмы. 100 частей сюрьмянокислой окиси сюрьмы—79,22 частей сюрьмы.

[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 *оловянная 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 принимаютъ. При обсужденіи въ санитарно-полицейскомъ отношеніи такъ называемой оловяной посуды принимается во вниманіе также и количество свинца, которое она бо́льшей 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, никоимъ 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 сюрьмы. 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 пріемахъ значительныя измѣненія въ тканяхъ, которыя имѣютъ немалое сходство съ измѣненіями при сулемѣ. Другія растворимыя соедине-

[1]) См. Berlin. klin. Wochenschr., 1865, n° 37, стр. 378. Случай отравленія яблоками, которыя были сохраняемы въ сосудѣ, лужоному оловомъ, содержавшимъ свинецъ, помѣщенъ въ Med. and surgery Report., 1868, стр. 116.

[2]) The chemical News, 1862.

[3]) *Poumet* въ Annal. d'Hyg. publ., іюль и октябрь 1845 г.; см. также *Gobley*, тамже, sér. II, n° 61, янв., 1869, стр. 237. *Orfila*, Lehrbuch d. Toxicologie, въ которомъ онъ сообщаетъ объ отравленіи человѣка, правда, безъ смертельнаго исхода. *Christison* разсказываетъ о смертельномъ самоотравленіи (A treatise of poisons). *Meinel* сообщаетъ въ Deutsche Klin., 1871 несовсѣмъ разъясненный случай, въ которомъ подѣйствовала будто бы соль, отсырѣвшая на оловянной тарелкѣ.

нія 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 нѣкоторыхъ случаяхъ, какъ ѣдкое средство (liquor или spiritus fumans Libavii), потомъ его *двойное соединеніе съ хлористымъ аммоніемъ*—Пинковую соль и, наконецъ, *оловяннокислый натръ* и *закись олова съ натромъ*, употребляемые въ красильномъ искусствѣ и особенно въ настоящее время при фабрикаціи анилиновыхъ красокъ. Въ первой соли сочетуется дѣйствіе олова съ дѣйствіемъ хлора. Очень невѣроятно, чтобы въ организмѣ могли растворяться употребляемое для бронзированія, 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 сюрьмѣ. Въ растворѣ, получаемомъ при дѣйствіи соляной кислоты и хлорноватокислаго кали, можно подозрѣвать присутствіе хлорнаго олова, причемъ даже и при нагрѣваніи на водяной банѣ должно опасаться незначительнаго улетучиванія послѣдняго. На этомъ основаніи я предложилъ уже прежде (§ 339) производить нагрѣваніе въ ретортѣ, снабженной пріемникомъ. Осадокъ двусѣрнистаго олова, получаемый при пропусканіи сѣрнистаго водорода въ жидкость, полученную послѣ разрушенія хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, *бѣлдно-желтаго цвѣта*, подобный осадку мышьяка, образующагося при подобныхъ обстоятельствахъ. Двусѣрнистое олово *нерастворимо*, подобно сѣрнистой сюрьмѣ, ни въ амміякѣ, ни въ растворахъ углекислаго амміяка и двусѣрнокислаго натра; напротивъ, оно *растворимо въ сѣрнистомъ аммоніи и сѣрнистыхъ щелочахъ*. Поэтому можно отдѣлить его отъ сѣрнистаго мышьяка, какъ сюрьму, амміякомъ. Двусѣрнистое олово возстановляется отчасти синеродистымъ каліемъ, какъ сѣрнистая сюрьма и сѣрнистый мышьякъ; но такъ какъ образующееся металлическое олово очень трудно летуче, то, производя опытъ въ стеклянной трубочкѣ,

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 плавленіи веществъ промываніемъ водою, *растворимо въ соляной кислотѣ обыкновенной концентраціи уже и на холоду и легко растворимо при осторожномъ подогрѣваніи*, чѣмъ и отличается отъ сюрьмы. Олово легко сливается въ капли, находимыя послѣ выщелачиванія 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 сюрьмѣ, 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 сюрьма растворяется нѣсколько скорѣе. Но оба вполнѣ 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 сюрьмы, бѣлаго цвѣта и почти нерастворима въ азотной кислотѣ. Сплавляя двусѣрнистое олово съ азотнокислыми солями такимъ-же способомъ, какъ это описано при мышьякѣ, его превращаютъ въ оловяннокислую соль. Если для этого взятъ былъ азотнокислый натръ, то образуется оловяннокислый натръ, сходный относительно трудной растворимости въ водѣ съ сюрьмянокислымъ натромъ. Этотъ способъ можетъ быть также употребленъ для отдѣленія олова отъ мышьяка (онъ тоже труднѣе растворимъ въ горячей водѣ, чѣмъ въ холодной). Сѣрнокислые растворы оловяннокислаго натра *также, какъ и другія растворимыя соединенія олова* (свободныя отъ сюрьмы и мышьяка), *не даютъ въ аппаратъ Марша реакцій, характеристичныхъ для мышьяка и сюрьмы*. Мы узнаемъ просто по мелко раздробленному металлу, что подъ вліяніемъ водорода образовалось возстановленіе соединеній олова. Аналогичнаго газообразному мышьяковистому водороду образованія не проис-

ходитъ при подобныхъ обстоятельствахъ. Оловяннокислыя соли, а также и оловянная кислота (окись олова) возстановляются синеродистымъ каліемъ, но такъ какъ олово не летуче, даже въ струѣ водорода, то, производя опытъ по способу Фрезеніуса-Бабо, нельзя смѣшать его съ мышьякомъ. Если олово и мышьякъ находятся вмѣстѣ въ Маршевомъ аппаратѣ, то всегда хоть часть мышьяка улетучивается въ видѣ мышьяковистаго водорода. Небольшія количества сюрьмы *не* улетучиваются, однако-же въ видѣ сюрьмянистаго водорода [1]).

Если олово содержащій растворъ помѣщаютъ въ Маршевъ аппаратъ, въ предположеніи открыть тамъ мышьякъ, то, выдѣленное олово можетъ быть впослѣдствіи отдѣлено отъ кусочковъ цинка и вмѣстѣ съ оловомъ, возстановленнымъ синеродистымъ каліемъ, растворено въ соляной кислотѣ для дальнѣйшаго изслѣдованія При этомъ слѣдуетъ, однако, помнить, что олово въ этомъ случаѣ растворяется, 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 магніемъ, такъ какъ соли послѣдняго-развѣ въ самыхъ рѣдкихъ случаяхъ, даже и при судебномъ изслѣдованіи, могутъ быть приняты въ разсчетъ.

§ 378. Съ солянокислымъ растворомъ олова, приготовленнымъ тѣмъ или другимъ способомъ и освобожденнымъ выпариваніемъ на водяной банѣ отъ избытка кислоты (при чемъ хлористое олово не улетучивается), продѣлываются слѣдующія сравнительныя реакціи:

1) При пропусканіи въ небольшую порцію сѣроводорода образуется *коффейнокоричневый осадокъ* односѣрнистаго олова. Этотъ осадокъ, послѣ промытія его, въ безцвѣтномъ сѣрнистомъ аммоніѣ нерастворимъ, а въ желтомъ [2]) растворимъ. Если-же передъ

[1]) См. сообщеніе *Морена* и *Миллона* относительно опредѣленія олова въ посторонніхъ 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 таковаго 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 нагрѣваютъ 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 сюрьмы, можно, по Тукею [1]), воспользоваться различнымъ отношеніемъ односѣрнистаго олова и сѣрнистой сюрьмы къ хлористоводородному газу. При пропусканіи послѣдняго при высокой температурѣ черезъ трубку, содержащую названныя соли, хлористая сюрьма 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. Четырехлористая платина превращается въ темную красно-бурую двухлористую. Понятно само собою, что, какъ эта, такъ и въ другихъ рубрикахъ, упомянутыя реакціи не получаются 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 помѣщается въ платиновую чашечку или въ углубленіе платиновой крышки, куда въ тоже время кладется кусокъ цинка, величиною съ горошину. Явленія, здѣсь наблю-

[1]) Dingler's Polytechn. Journ., т. 170, стр. 436.

даемыя, описаны уже при сюрьмѣ (§ 371, 3). Тамже указана и разница между возстановленнымъ такимъ образомъ оловомъ и подобнымъ-же образомъ выдѣленной сюрьмой. Присутствіемышьяка здѣсь также не даетъ повода къ смѣшеніямъ, даже, если олово, мышьякъ и сюрьма находились вмѣстѣ. При одновременномъ присутствіи олова и сюрьмы, 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 оловяннокислыхъ солей выдѣляется олово, если было небольшое количество свободной соляной кислоты. Въ растворѣ хлористой сюрьмы металлическая сюрьма осаждается желѣзомъ; хлорное олово возстановляется 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 помѣщаютъ въ растворъ на полчаса цинковую палочку. Покрывающее послѣднюю олово сѣробѣлаго цвѣта можетъ быть соскоблено и подвергнуто дальнѣйшему изслѣдованію на олово.

§ 379. О другихъ качествахъ олова и хлористаго олова можно сказать еще слѣдующее: *Металлическое олово*, серебренно-бѣлаго цвѣта, не такъ мягко, какъ свинецъ, удѣльнаго 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 бѣлокалильномъ 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 сѣрнокислую 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 оловяннокислую соль. Производя вспышку 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 бо́льшею частію сплавы изъ олова со (приблизительно 18%) свинцомъ.

Въ новѣйшее время часто разбирался вопросъ, насколько подобные сплавы чувствительны къ химическимъ вліяніямъ. Мнѣ кажется нелишне, 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 вполнѣ осаждается свинцомъ изъ своихъ соляныхъ растворовъ. Этимъ послѣднимъ 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, переходитъ 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 послѣдняго, чѣмъ бо́льшее 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 неразъѣдаемый; кажется, будто существуютъ извѣстныя численныя отношенія, по которымъ приготовленный сплавъ особенно хорошо противустоитъ дѣйствію растворяющихъ агентовъ, сравнительно съ другими сплавами, болѣе или менѣе богатыми свинцомъ.

Можно на первый разъ сказать только, что нѣкоторые сплавы, по своей способности противустоять, относятся къ вышеупомянутымъ растворамъ солей бо́льшею 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, содержащія дубильную кислоту, растворять олово, что утверждается одними и оспаривается другими.

---

[1]) См., между прочимъ, *Regnault-Strecker*, Lehrbuch der Chemie, 1858, т. 1, стр. 530.

[2]) Sitzungsb. d. Wien. Acad. d. Wissensch., Mathemat.-Naturwiss. Abtheil., т. 43, стр. 555.

[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 носитъ названіе оловянной соли. Оно представляетъ игольчатые кристаллы (моноклиноэдрическіе). При 100° теряетъ бо́льшую часть своей воды, при чемъ оно разлагается, что узнается по выдѣленію соляной кислоты. Съ небольшимъ количествомъ воды оно даетъ растворъ кислой реакціи; бо́льшее 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 небольшаго количества соляной кислоты растворъ держится гораздо лучше. Что касается до отношенія хлористаго олова къ сѣроводороду и водороду in statu nascenti, а также къ синеродистому калію 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 наиболѣе важны.

Ѣдкое кали и натръ осаждаютъ бѣлый гидратъ, растворимый въ ихъ избыткѣ. Углекислыя щелочи, углекислый баритъ и амміякъ осаждаютъ также водную закись олова, которая, однако-же, нерастворима въ ихъ избыткѣ.

Желтая кровяная соль даетъ бѣлый, студенистый осадокъ.

Іодистый калій даетъ желтоватый, творожистый осадокъ, который вскорѣ краснѣетъ.

Синеродистый калій образуетъ бѣлый осадокъ, нерастворимый въ избыткѣ осаждающаго вещества.

Азотнокислое серебро осаждаетъ 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 осторожнымъ 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 амміякомъ 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 принадлежатъ къ рѣдкостямъ. Крайне непріятный вкусъ нанчаще встрѣчающихся въ практикѣ соединеній золота, не говоря уже о другихъ внѣшнихъ

особенностяхъ и высокой цѣнѣ, составляютъ причины, почему намѣренныя 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 muriaticum natronatum*, ѣдкое тѣсто Landolfii), въ большомъ количествѣ въ фотографіи (*хлористое золото и двойная сѣрноватистокислая соль золота и натрія, золотая соль Фордо и Жели*); кромѣ того, гальваническій способъ золоченія помощію *двойныхъ синеродистыхъ соединеній* все болѣе и болѣе вытѣсняетъ золоченіе чрезъ огонь.

§ 382. *Объ отношеніи препаратовъ золота въ организмѣ* собраны вообще невполнѣ 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 бѣлковыя соединенія золота. Извѣстно, что даже эпидермисъ очень быстро соединяется съ растворимыми соединеніями золота, которыя потомъ постепенно возстановляются; послѣднее узнается по наступающему краснобурому или фіолетовобурому окрашиванію, которое принимаетъ epidermis, смоченный золотымъ растворомъ. При внутреннемъ употребленіи хлористаго золота я также наблюдалъ 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 Шталь и др. Въ жидкостяхъ, употребляемыхъ для гальваническаго золоченія,

сочетуется дѣйствіе растворимыхъ солей золота съ дѣйствіемъ синеродистаго калія.

§ 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 возстановляющихъ веществъ растворъ (нейтральный) треххлористаго золота постепенно разлагается, при чемъ мѣстами образуются желтые, но бо́льшею частію бурые осадки. Какъ возстановляющія вещества могутъ при этихъ обстоятельствахъ служить органическія вещества, часто противустоящія 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 каліѣ, но не въ амміякѣ; ѣдкое же кали только отчасти растворяетъ его. Изъ теплыхъ растворовъ треххлористаго золота осаждается сѣрнистое золото (соотвѣтствующее закиси), изъ кипящихъ, по Лево [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 цинкѣ.

Осадокъ сѣрнистаго золота трудно растворимъ въ соляной кислотѣ, въ царской же водкѣ 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 пурпуровокрасный, иногда фіолетовобурый или бурокрасный осадокъ, нерастворимый въ соляной кислотѣ.

[1]) См. Annal. de Chimie et de Phys. (3), т. 30, стр. 355.

2) Въ другую часть приливаютъ небольшое количество желѣзнаго купороса; жидкость, при проходящемъ свѣтѣ, отливаетъ буросинимъ цвѣтомъ и выдѣляетъ бурый осадокъ возстановленнаго золота. Этотъ осадокъ, при сдавливаніи его клинкомъ ножа, получаетъ металлическій блескъ.

3) Третью часть смѣшиваютъ съ небольшимъ количествомъ раствора щавелевой кислоты; жидкость подогрѣвается, 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) Ѣдкое кали осаждаетъ при нагрѣваніи бурожелтую окись золота. Ѣдкій амміякъ—красноватое гремучее золото, которое, будучи высушено, взрывается отъ удара.

Если при обработкѣ хлорноватокислымъ кали и азотною 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 желательно избѣжать осажденія сѣрнистымъ водородомъ, я предлагаю жидкость, полученную послѣ обработки хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, выпарить до́ суха, прибавивъ къ ней немного щавелевой кислоты. Остатокъ нагрѣвается до слабаго каленія въ фарфоровомъ тиглѣ, охлаждается и выщелачивается водой. Металлическое золото остается при этомъ нерастворенньмъ. Его растворяютъ въ царской водкѣ и испытываютъ вышеназванными 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 бурыя или сѣрыя пятна. Точно также двухлористая сѣра не дѣйствуетъ на настоящее золото. (Гейэ).

§ 385. Для одновременнаго *количественнаго опредѣленія* слѣдуетъ взвѣшивать остатокъ металлическаго золота или, если подозрѣваютъ въ немъ присутствіе посторонннихъ 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. Разложеніе 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 возстановляется, 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 выдѣлить 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 палладіѣ, въ которой говорится о распространеніи его во всемъ тѣлѣ и о выдѣленіи съ желчью. Работа помѣщена въ Journal d. Panat. et d. phys., 1873, стр. 389.

Ртуть.

§ 388. Послѣ мышьяка 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 громадныхъ массъ ртути и ея соединеній для техническихъ цѣлей, наконецъ, всѣмъ хорошо извѣстныя, вредныя особенности ея вполнѣ 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, ѣдкая сулема и пр.), которая принадлежитъ къ наичаще употребляемымъ и наиболѣе энергично дѣйствующимъ ртутнымъ препаратамъ, *однохлористая 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), *одноіодистая и двуіодистая ртуть* (hydrargyrum jodatum rubrum и flavum), *синеродистая ртуть*, *азотнокислыя окись и закись ртути* (также unguentum hydrargyri citrinum и пр.). Слѣдуетъ, наконецъ, упомянуть еще о *сѣрнистыхъ соединеніяхъ ртути — о киновари* и о *черной сѣрнистой ртути* (а также о hydrargyrum sulfurato-stibiatum), которыя по своей трудной растворимости, хотя и не могутъ быть названы ядами, однако, могутъ встрѣчаться при судебномедицинскомъ изслѣдованіи. (Необходимо также обратить вниманіе и на анилиновыя краски, приготовляемыя со ртутными солями). Очень ядовита, кажется, и гремучая ртуть, идущая на пистоны, особенно ртутный метилъ. Послѣднимъ 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.

ніе имѣетъ степень ихъ растворимости. Растворимая двухлористая ртуть, растворимыя азотнокислыя соли ртути, которыя, впрочемъ, съ хлористымъ натромъ превращаются въ дву- и одно-хлористую 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 pils, 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 пріемовъ, 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 соединеній 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 соединеній 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 *Полотебнова* въ Virchow's Archiv f. path. Anat., т. 31, стр. 35.

[3]) Тардьё, приводя случай Фовеля, говоритъ, 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 проявиться, что жидкость была, кромѣ того, подкислена соляной кислотой; слѣдовательно, дѣло шло уже не объ азотнокисломъ, а о хлористомъ соединеніи ртути.

Чрезвычайно сильныя боли въ нижней части живота, сильная рвота слизистыми и кровяными массами, за которою часто скоро слѣдуютъ кровавыя испражненія, суть первыя симптомы этихъ измѣненій. При болѣе медленномъ теченіи болѣзни точно также наблюдается воспаленіе слизистой оболочки рта, сильная саливація и проч. При вскрытіи слизистая оболочка кишечника представляется сильно гиперэмированною и воспаленною (даже и при подкожномъ впрыскиваніи сулемы), часто гангренесцированною; слизистая оболочка дыхательныхъ и мочевыхъ путей также воспалена [1]). Подобное-же происходитъ и при употребленіи окиси ртути и іодныхъ соединеній ея, съ тою только разницею, что эти соли, по своей трудной растворимости въ водѣ, дѣйствуютъ болѣе на отдѣльныя мѣста кишечника, на мѣста, съ которыми онѣ приходятъ въ соприкосновеніе. Тоже можно вообще сказать и про каломель, развѣ только, что этотъ препаратъ навѣрное растворяется гораздо медленнѣе и труднѣе, и потому дѣйствіе его только въ рѣдкихъ случаяхъ бываетъ такое сильное, какъ у предъидущаго. 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 соединеній, за исключеніемъ сѣрныхъ. Появляется непріятный металлическій вкусъ, за которымъ вскорѣ слѣдуютъ измѣненія въ полости рта, стоящія въ связи съ меркуріяльнымъ слюнотеченіемъ. При каломелѣ увеличивается бо́льшею частію выдѣленіе желчи, и весьма вѣроятно, что существуетъ увеличенное отдѣленіе поджелудочной и околоушной желѣзъ. Въ отдѣленной слюнѣ находится въ большинствѣ случаевъ ртуть (даже послѣ подкожнаго впрыскиванія сулемы—Зайковскій). Въ слюнѣ околоушной желѣзы она была открыта Бернацкимъ и, вѣроятно, содержится въ желчи и вышеназванныхъ органахъ, а также и въ отдѣленіяхъ кожи. Существуетъ нѣсколько наблюденій, что металлическая ртуть можетъ быть открыта въ костяхъ у лицъ, умер-

[1]) Если иные безъ дальнѣйшаго сводятъ 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. (Опіофаги 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 вполнѣ удовлетворительно [2]). Выдѣленіе небольшой части ртути можетъ быть открыто въ мочѣ [3])(часто содержащей сахаръ), хотя навѣрное бо̀льшая часть яда уносится въ видѣ сѣрнистой ртути съ испражненіями. Ридереръ далъ собакѣ въ продолженіи 31 дня 68 пріемовъ каломеля, что составляло 2,789 грм. Послѣ ея смерти онъ получилъ изъ мозга, сердца, легкихъ, поджелудочной желѣзы, почекъ, яичекъ и penis'a 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., испражненіями — 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. Болонкѣ онъ скормилъ въ продолженіи 29 дней 1,709 грм. каломеля, даннаго въ 69 пріемовъ. Испражненіями было выдѣлено количество ртути, соотвѣтствовавшее 1,1084 грм. каломеля; выдѣленная мочею соотвѣтствовала 0,0467 грм. каломеля; въ продолженіи слѣдующихъ 81 дня, во время которыхъ собака понемногу поправилась, было собрано 0,0563 грм., выдѣленныхъ испражненіями, 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. *Voit*, Phys.-chem. Untersuchungen, München, 1857. Repert. f. Pharm., т. 6, стр. 443, 447, 487, 492; далѣе, *Riederer*, тамже, т. 17, стр. 257 и 272; *Blomberg* въ Nägra ord om quicksilfrets absorption, Helsingfors, 1867; *Jeannel*, Journal de Pharmacie d'Anvers, 1870, іюнь, стр. 254.

[3]) *Шпейдеръ* въ Verh. d. Wiener. Acad. d. Wissensch. Mathem.-Naturwissensch. Abth., т. 40, стр. 239. *Зайковскій* въ Virch. Arch. f. path. Anat., 1866.

опытовъ, нѣкоторые писатели (Овербекъ, Бломбергъ и пр.) склонны 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 мочею и кишечными испражненіями [2]).

Въ соединеніяхъ іода, ціана [3]), а также въ введенныхъ въ употребленіе, какъ лѣкарства, мышьякъ содержащихъ препаратахъ ртути (solutio Donavani 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 киноварью, предпринимаемыхъ съ цѣлію излѣченія болѣзней. На сколько мало можно опасаться разстройства отправленій при внутреннемъ введеніи киновари (или черной сѣрнистой ртути), на столько же можно ожидать дурныхъ послѣдствій при вышеупомянутомъ способѣ употребленія ихъ. Такъ какъ сѣрнистыя соединенія ртути разлагаются на воздухѣ на сѣрнистую кислоту и ртуть, и эта послѣдняя попадаетъ въ воздухоносныя пути въ формѣ паровъ, которые тамъ осаждаются бо̀льшею 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 вскорѣ 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, n° 50—52.

[2]) *Біассонъ*, Journal d. l'anat. et d. phys., т. 9, 1872, стр. 500. *Майансонъ и Бержере*, ibid., т. 10, 1873, стр. 81.

[3]) О разсчитанномъ самоотравленіи синеродистой ртутью и бывшихъ при этомъ симптомахъ см. сообщеніе *Моза* въ Arch. f. path. Anatomie, т. 31, стр. 117. О меркуръ-ацетамидѣ см. у *Толмачева* въ Med. Chem. Unters., т. 2, стр. 279. Объ отравленіи бѣлой осадочной ртутью—у *Тайлора* въ Guy's Hosp. Reports, окт., 1860, стр. 483, и у *Грэма*, Brit. med. Journal., апр., 1870.

кать въ воздухоносныхъ путяхъ металлическую ртуть. Мѣстами открыли бы ее сплывшеюся въ значительныя капельки, которыя во многихъ случаяхъ представились бы ядрышкомъ бѣловатыхъ узелковъ, похожихъ на миліарные бугорки [1]). Въ нѣкоторыхъ мѣстахъ наблюдается даже какъ бы опеченѣніе легочной ткани. При медленномъ теченіи болѣзни появляются и прочіе вторичные припадки ртутнаго отравленія: слюнотеченіе и пр. Въ тѣхъ мѣстахъ, гдѣ нагрѣваются большія количества киновари съ другою цѣлью, 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 паціенты, подвергающіеся меркуріяльному лѣченію, и объ ихъ вліяніи см. мнѣніе Киршгесснера [5]).

[1]) См. *Беренштрунга* въ Journal f. pract Chemie, т. 50, стр. 21.

[2]) Именно 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 вдыханіямъ.

[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 *Лейблингеръ* 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 Тардьё 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. Муммификаціи 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 неядовита. Впрочемъ, во многихъ опытахъ съ киноварью я получалъ всѣ-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 онъ не слишкомъ концентрированъ, то она и при охлажденіи не осаждается (потому что двухлористая ртуть образуетъ съ имѣющимся хлористымъ каліемъ 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 эѳиромъ, не можетъ быть допущено, потому что она здѣсь находится не какъ чистая двухлористая ртуть, а въ видѣ двойныхъ соединеній съ хлористыми щелочами, которыя отдаютъ эѳиру только часть двухлористой ртути. Въ этомъ я согласенъ съ Тардьё и Руссеномъ. Нельзя также совѣтовать и извлеченія алкоголемъ.

Если есть основаніе предполагать отравленіе іоднымъ соединеніемъ ртути, то разрушеніе объэкта должно быть производимо въ ретортѣ. Іодъ въ видѣ хлористаго іода вмѣстѣ съ свободнымъ іодомъ, соляной кислотой, водой и проч. собирается въ охлажденномъ пріемникѣ. Въ содержимомъ послѣдняго, нейтрализованномъ ѣдкимъ кали, можетъ быть открытъ іодъ въ формѣ іодноватокислаго кали, которое, послѣ выпариванія и послѣдовательнаго каленія, превращается въ іодистый калій [1]). (Дальнѣйшее открытіе іода см. въ § 129).

Должно избѣгать тѣхъ изъ прежде описанныхъ способовъ разрушенія органическихъ веществъ, при которыхъ производится вспышка съ азотнокислыми и хлорноватокислыми солями, такъ какъ при этомъ разлагаются соединенія ртути, которая и улетучивается [2]).

§ 394. Покончивъ разрушеніе хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, осаждаютъ въ жидкости ртуть сѣрнистымъ водородомъ въ видѣ черной сѣрнистой ртути. Прежде, чѣмъ образуется черный осадокъ, жидкость становится бѣлаго цвѣта, потомъ желтѣетъ (сульфохлориды), и только подъ конецъ появляется черный осадокъ. По Шнейдеру, сѣрнистый водородъ осаждаетъ еще 0,02 грм. сулемы изъ 4000 к. сант. раствора, хотя и послѣ нѣкотораго стоянія. Ртутный осадокъ появляется скорѣе, нежели мышьяковый. Такъ какъ этотъ осадокъ смѣшанъ съ органическими веществами, то Ридереръ предлагаетъ растворять его въ соляной кислотѣ съ небольшимъ количествомъ

[1]) Объ изслѣдованіи синеродистой ртути см. подробности при ціанѣ.

[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 диффузать 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 амміакѣ (отдѣленіе отъ мышьяка). Въ сѣрнистомъ аммоніѣ, особенно въ темномъ и содержащемъ избытокъ сѣры, растворяются только слѣды его [1]). (Отдѣленіе отъ сюрьмы, олова, золота). Въ сѣрнистомъ каліѣ и натріѣ онъ растворимъ легче [2]). *Хорошо вымытый* осадокъ нерастворимъ въ азотной кислотѣ обыкновенной концентраціи, чѣмъ онъ и отличается отъ сѣрнистыхъ соединеній серебра, мѣди, свинца, висмута и кадмія. Концентрированная соляная кислота растворяетъ его при выпариваніи, хотя трудно. Царская водка легко растворяетъ сѣрнистую ртуть.

§ 395. Растворъ осадка въ соляной кислотѣ или царской водкѣ выпаривается до-суха, и осадокъ снова растворяется въ водѣ съ одной или нѣсколькими каплями соляной кислоты (чтобы растворить основную сѣрнокислую окись ртути, буде таковая имѣется). Растворъ, помѣщенный въ Маршевъ аппаратъ, даетъ металлическую ртуть въ мелкораздробленномъ видѣ, но не летучія соединенія ея и такимъ образомъ не даетъ повода къ смѣшенію съ мышьякомъ или сюрьмой [3]). Растворъ двухлористой ртути можетъ быть употребленъ для слѣдующихъ *реакцій*:

1) Къ небольшому количеству его приливаютъ каплю хлористой закиси 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 *Фрезеніуса* 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 сюрьму, можетъ быть впослѣдствіи отдѣлена отъ цинка отмучиваніемъ или осторожнымъ нагрѣваніемъ для дальнѣйшаго изслѣдованія.

[4]) Arch. d. Pharm., т. 109, стр. 9. Virchow's Arch., l. c.

шествіи нѣкотораго времени мѣдь покрывается бѣлымъ налетомъ. Высушивъ затѣмъ осторожно эту пластинку, ее нагрѣваютъ въ стеклянной трубочкѣ, на стѣнкахъ которой осаждается при этомъ ртуть въ видѣ маленькихъ шариковъ (налетъ этотъ большею частью несплошной). 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 трубочкѣ, при чемъ точно также долженъ получиться налетъ ртути. Наконецъ, подобный налетъ можно получить и прямо изъ осажденной, потомъ высушенной сѣрнистой ртути, нагрѣвая ее съ синеродистымъ каліемъ и содою. Разложеніе сѣрнистой ртути синеродистымъ каліемъ происходитъ вполнѣ [1]). О различіи мышьяковаго и сюрьмянаго налета отъ налета ртути можно къ преждесказанному прибавить еще слѣдующее:

При испареніи небольшаго 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 налетъ только съ поверхности въ *черную сѣрнистую* ртуть, сѣрнистый же аммоній—вполнѣ.

Пары іода превращаютъ его въ кристалличную двуіодистую ртуть, которая желтѣетъ при нагрѣваніи, а при охлажденіи становится опять красною. Этотъ опытъ производится въ небольшой стеклянной трубочкѣ (см. § 360—опредѣленіе мышьяковистой кислоты), въ которой предварительно возстановляютъ какое-нибудь соединеніе ртути; затѣмъ опускаютъ туда кусочекъ іода или каплю іодной настойки и нагрѣваютъ такъ, чтобы пары послѣдняго проходили бы надъ налетомъ ртути, сидящимъ на стѣнкахъ трубочки. Если же полученное іодистое соединеніе остается и по охлажденіи желтаго цвѣта, то небольшимъ сотрясеніемъ (треніемъ 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 избыткѣ*, не желтый и не оранжевый, а черный осадокъ.

3) Клецинскій, Шнейдеръ, Ландереръ [1]) и др. употребляютъ Смитсоновскую цѣпь вмѣсто пріема, указаннаго подъ 2. Золотая проволока обвивается спирально оловянною полоскою (листовое олово; Г. Розе беретъ вмѣсто листоваго олова желѣзную проволоку) и вносится въ слабоподкисленную жидкость. Ртуть осаждается частію на оловѣ (желѣзѣ), частію на золотѣ и впослѣдствіи отдѣляется отъ нихъ, какъ выше было писано, нагрѣваніемъ. 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 цѣпи 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 каліемъ. Образующаяся красная черта исчезаетъ при избыткѣ іодистаго калія. Чувствительность этой реакціи граничитъ при разведеніи 1: 100000 до 1 : 150000.

Если осталось еще нѣсколько отъ *раствора двухлористой ртути*, то можно продѣлать и слѣдующія реакціи, которыя, однако, далеко не такъ точны, какъ предъидущія.

4) Часть раствора отъ прибавленія ѣдкаго кали должна давать желтый осадокъ окиси ртути, весьма мало растворимый въ осаждающемъ средствѣ.

5) Часть раствора даетъ съ іодистымъ каліемъ красный осадокъ двуіодистой ртути, растворимый въ избыткѣ іодистаго калія 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 совсѣмъ то согласенъ съ Шнейдеромъ относительно объясненія этого процесса. См. объ этомъ Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1, стр. 512.

6) Часть раствора даетъ съ ѣдкимъ амміякомъ 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 электролизу. Находящійся въ растворѣ хлористый калій приноситъ, по опытамъ Гитторфа [1]), ту пользу, что образуетъ съ двухлористою ртутью двойное соединеніе, которое представляетъ электрическому току гораздо меньше сопротивленія, чѣмъ простая соль ртути. Шнейдеръ получалъ, при употребленіи баттареи Сми изъ 6 элементовъ, — при чемъ анодомъ служила платиновая пластинка, длиною въ 4 и шириною въ 1 сант., а катодомъ золотая проволока въ 1 млм. толщиною, утолщавшаяся колбовидно книзу до 2 млм., малѣйшія количества ртути, которыя вообще могутъ быть открыты (0,005 грм. сулемы въ 1500 к. с. жидкости въ продолженіи 36 часовъ). Никоимъ образомъ не слѣдуетъ довольствоваться посеребреннымъ состояніемъ катода или тѣмъ, что при позднѣйшемъ нагрѣваніи въ стеклянной трубочкѣ 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 объэкта несомненно механическимъ путемъ. Это скорѣе всего удается при каломелѣ, сѣрнистой ртути, іодистой ртути и, можетъ быть, при

[1]) Poggendorff's Annal, т. 106, стр. 341.

[2]) См. также *Фойта*, Phys.-chem. Untersuch., 1857, стр. 86.

металлической ртути. Во всякомъ случаѣ, при рѣшеніи этихъ вопросовъ, главная задача предоставляется медику, который почерпаетъ свои доказательства изъ теченія болѣзни, а главнымъ образомъ изъ данныхъ вскрытія.

§ 398. Относительно качествъ ртути и ея соединеній, на сколько о нихъ не было еще говорено, можно сказать слѣдующее:

Металлическая ртуть рѣзко отличается своимъ серебреннобѣлымъ цвѣтомъ, металлическомъ блескомъ, жидкимъ состояніемъ при обыкновенной температурѣ и легкостію, съ которою она улетучивается (при 360°Ц.) 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 извѣстныхъ точекъ температуры, за предѣлами которыхъ вверхъ и внизъ ртуть остается въ металлическомъ видѣ [1]). Окись ртути, какъ извѣстно, разлагается при точкѣ кипѣнія послѣдней на свои составныя части. Удѣльный вѣсъ жидкой ртути равняется 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 техникѣ (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 пломба [2]).

Вода, содержащая и несодержащая 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 нагрѣваніи съ избыткомъ концентрированной азотной кислоты, переходитъ въ соль окиси. Хлоръ, въ избыткѣ, 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 бо́льшею частью навѣрное тогда, когда къ ней примѣшаны посторонніе металлы (свинецъ, висмутъ и пр.)

[2]) Можно отвѣчать 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 неизмѣримо малое количество ртути, которая, кромѣ того, отъ соприкосновенія съ посторонними металлами, становится способною болѣе противустоять растворяющимъ агентамъ (по крайней мѣрѣ, при оловѣ и кадміѣ). 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:

Ѣдкаго кали и натра, ѣдкой извести и барита—черный осадокъ закиси ртути.

Ѣдкаго амміяка—точно также черный осадокъ (mercurius solubilis Hahnemanni).

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 амміякѣ. Эта реакція появляется еще при 80000-разведеніи.

Желтая кровяная соль даетъ бѣлый студенистый осадокъ.

Отъ іодистато калія получается желтозеленый осадокъ.

Хромокислое кали производитъ краснобурый осадокъ, который отъ кипяченія съ разведенной азотной кислотою становится яркокраснымъ.

Сѣроводородъ и сѣрнистый аммоній образуютъ черные осадки, очень мало растворимые въ послѣдней жидкости.

Хлористое олово осаждаетъ сначала, какъ и всѣ растворимые хлориды—каломель, постепенно возстановляющійся 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 даннаго объэкта, полученной одной соляной кислотою. Я вполнѣ согласенъ съ Ганеманномъ, что соляная кислота, сама по себѣ, не растворяетъ всей ртути, связанной съ органическими веществами, и я тоже того убѣжденія, что находящіяся въ растворѣ органическія вещества могутъ препятствовать осажденію ртути.)

Всѣ соединенія закиси ртути, при нагрѣваніи въ сухомъ видѣ съ синеродистымъ каліемъ въ стеклянной трубочкѣ, образуютъ налетъ ртути. (При нагрѣваніи съ содою или известью эти соединенія даютъ туже 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 двухлористой ртути двууглекислыя щелочи образуютъ бѣлый осадокъ; въ растворахъ синеродистой ртути онъ не появляется вовсе).

Ѣдкій амміякъ 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 двухлористой 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 двухлористой 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 синеродистому калію соли окиси относятся подобно солямъ закиси. При нагрѣваніи съ синеродистымъ каліемъ, сѣрнистая и іодистая ртуть вполнѣ возстановляются. При нагрѣваніи съ содой или известью этого не бываетъ.

Въ механическихъ смѣсяхъ, въ которыхъ ртуть находится въ мелко раздробленномъ видѣ (unguentum hydrargyri cinereum, blue pills) она открывается подъ микроскопомъ по своей шарообразной формѣ.

Окись ртути является въ двухъ видахъ, въ красномъ видѣ (hydrargyrum oxydatum или praecipitatum rubrum), который добывается сухимъ путемъ, и желтомъ—получаемомъ осажденіемъ. Оба вида, хотя и очень трудно растворимы въ водѣ, однако-же, всѣ-таки растворимы. При нагрѣваніи 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 большинствѣ кислотъ гораздо легче, чѣмъ красная. Особенно странною является ея легкая растворимость въ разведенной фосфорной, уксусной и др. кислотахъ. Щавелевая кислота тотчасъ превращаетъ желтую окись въ бѣлую щавелекислую соль; красная окись ею не измѣняется. Алкогольный растворъ двухлористой ртути даетъ, при нагрѣваніи съ желтой окисью ртути, черную хлорокись ртути; 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 Ганеманна* выдѣляетъ, при нагрѣваніи, амміякъ.

Сѣрнистая ртуть встрѣчается въ кристалличномъ видѣ, какъ киноварь (ромбоэдры, чаще же лучистые кристаллы), которая обладаетъ красивокраснымъ цвѣтомъ и сильною способностію противустоять растворяющимъ агентамъ. Кромѣ того, существуетъ еще другой, аморфный, черный видъ этого соединенія, который обладаетъ нѣсколько меньшею способностію противустоять растворенію [1]). Красный видъ, при нагрѣваніи 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 нагрѣваніи на воздухѣ, оба вида разлагаются на ртуть и сѣрнистую кислоту: синеродистый калій, какъ уже сказано, возстановляетъ ихъ вполнѣ. Лучшимъ растворяющимъ веществомъ для обѣихъ сѣрнистыхъ соединеній служитъ 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 амміяка тотчасъ чернѣетъ, что можетъ служить для отличія ея отъ другихъ красныхъ минеральныхъ красокъ. О другихъ реакціяхъ сѣрнистой ртути было говорено уже раньше (§ 394).

---

[1]) Такъ называемая черная сѣрнистая ртуть, употребляемая въ медицинѣ, приготовляется 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. Hydrargyrum stibiato-sulfuratum есть механическая смѣсь трехсѣрнистой сюрьмы и этой оффицинальной сѣрнистой ртути.

Однохлористая 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 алкоголѣ они нерастворимы. Въ жару улетучиваются безцвѣтными парами, безъ измѣненія, *не плавясь предварительно*. Подъ вліяніемъ свѣта оба вида постепенно возстановляются. Они возстановляются также отъ синеродистаго калія, соды, извести и пр. Въ разведенныхъ кислотахъ однохлористая ртуть трудно растворима; концентрированная кипящая соляная кислота, а также концентрированныя сѣрная и азотная кислоты растворяютъ ее; соляная только отчасти, выдѣляя при этомъ ртуть. Полученные растворы содержатъ соединенія аналогичныя окиси. Нѣкоторые растворы солей со временемъ разлагаютъ ее подобнымъ-же образомъ (даже поваренная соль); хлоръ превращаетъ однохлористую 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. Амміякъ образуетъ съ нею двойную соль: черную нерастворимую хлористую амміяко-ртуть.

Двухлористая ртуть (сулема) есть безцвѣтное кристаллическое тѣло (ромбическія призмы); на бумагѣ она оставляетъ безцвѣтную полосу; плавится около 265° Ц., при 293° кипитъ и возгоняется, не измѣняясь. Вода (теплая гораздо легче, чѣмъ холодная), алкоголь и эѳиръ 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 однохлористую ртуть, соляную кислоту и кислородъ. Вслѣдствіе ея свойства задерживать гніеніе сулема прибавляется въ чернила, что никоимъ образомъ не заслуживаетъ похвалы. Желѣзнодорожные шпалы, пропитанные растворомъ сулемы и впослѣдствіи употребляемые вмѣсто дровъ, приносили уже нѣсколько разъ вредъ. Азотнокислое серебро разлагаетъ растворъ двухлористой ртути, выдѣляя хлористое серебро. Прочія реакціи этого раствора вытекаютъ изъ преждесказаннаго. Смотря по приготовленію *hydrargyrum praecipitatum album*, фармакопей имѣетъ нѣсколько различныя 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 амміяка. Присутствіе амміяка въ этомъ препаратѣ можетъ быть еще яснѣе 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 моноклиноэдрическихъ 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 растворенаго хлористаго олова, кипятятъ непродолжительное время и охлаждаютъ. Полученный осадокъ промываютъ отстаиваніемъ, помѣщаютъ въ чашечку или фарфоровый тигель, нагрѣваютъ 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. 529. Для этого можно употреблять и несовсѣмъ чистую фосфористую кислоту; ее приготовляютъ изъ фосфора, оставляя его расплываться 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 небольшаго 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 находится примѣсь сѣры, небольшія количества ея удаляются сѣрнистымъ углеродомъ; большія же количества удаляются промываніемъ растворомъ сѣрноватистокислаго натра [1]). (См. также § 395, предложеніе Ридерера).

Объ объемномъ опредѣленіи ртути см. у Фрезеніуса 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, сюрьмы и олова. Отдѣленіе отъ золота удается улетучиваніемъ металлической ртути.

Серебро.

§ 401. Случайныя отравленія соединеніями серебра, назначенными для лѣчебныхъ, косметическихъ или техническихъ цѣлей (фотографія, гальваническое серебреніе, чернила для мѣтки бѣлья), представляютъ намъ преимущественный матеріялъ для нашихъ изслѣдованій. Съ преступною цѣлію отравленія серебренные 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]) *Лёве*, Journ. f. pract. Chemie, т. 77, стр. 73.

infernalis, argentum nitricum). Для окраски волосъ часто употребляется растворъ двойной соли: азотнокислой окиси серебра и амміяка, а для гальваническаго серебренія—двойное соединеніе синеродистаго серебра съ синеродистымъ каліемъ (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 возстановляются 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 амміякъ. 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 амміяка; 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 сочетуется 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 измѣненною и въ болѣе или менѣе

[1]) О бѣлковыхъ соединеніяхъ серебра см. уже давно появившуюся работу *Либеркюна* въ Müller's Arch., 1848, стр. 285, 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 Богословскимъ [1]), указавшимъ на возможность разложенія гэмоглобина 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 соединеній, 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 соединеній серебра и неисчезающихъ даже по истеченіи многихъ лѣтъ.

§ 404. При *наружномъ употребленіи* ляписа происходятъ черныя окрашиванія кожи, которыя настолько характеристичны, что ихъ нельзя не узнать, какъ таковыя. Они отличаются отъ чернильныхъ пятенъ тѣмъ, что разведенныя кислоты (сѣрная и пр.) не обезцвѣчиваютъ и не просвѣтляютъ ихъ. При смачиваніи же растворомъ синеродистаго калія или хлорноватистокислаго натра, пятна эти свѣтлѣютъ или исчезаютъ совсѣмъ [2]). 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 волоса 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 пепла нѣсколькихъ волосъ.

§ 406. Относительно выдѣленія соединеній серебра изъ смѣсей съ органическими веществами слѣдуетъ замѣтить, что металлъ этотъ можетъ быть открытъ только тогда, когда разрушены бѣлковыя соединенія. 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 калій едва ли когда-нибудь отсутствуютъ, то хлористое серебро всѣ-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 ѣдкихъ щелочей) зависитъ отъ температуры смѣси.

Въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ мы a 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: a) прозрачна ли жидкость, или не встрѣчаются ли въ ней нерастворимыя массы, похожія по виду на хлористое серебро, и b) не даетъ ли она, можетъ быть, при охлажденіи или разведеніи водой такого-же осадка. Поэтому, въ видахъ рѣшенія послѣдняго вопроса, слѣдуетъ жидкость, полученную послѣ обработыванія хлорноватокислымъ кали и соляною кислотой, фильтровать кипящею и, насколько возможно, концентрированною и только послѣ фильтрованія можно ее охладить и разбавить.

Предположимъ, что съ самаго начала осталась нерастворимая часть объэкта, 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 нагрѣвать на паяльномъ столѣ, а затѣмъ, охладивъ, извлечь водою. При достаточно сильномъ нагрѣваніи 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 серебренныя соли. Если при обработкѣ остатка серебра азотною кислотою 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 нагрѣваютъ 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 вполнѣ выдѣлилось, то жидкость насыщаютъ сѣрнистымъ водородомъ. Выдѣляющемуся *черному осадку* сѣрнистаго серебра даютъ осѣсть, отфильтровываютъ и хорошенько промываютъ. Онъ нерастворимъ въ амміякѣ, сѣрнистомъ аммоніѣ, сѣрнистыхъ щелочахъ и слегка разведенной соляной кислотѣ; но при нагрѣваніи 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) Ѣдкій амміякъ даетъ бурый осадокъ, легко растворимый въ избыткѣ его.

2) Соляная кислота и растворимые хлориды осаждаютъ бѣлый творожистый осадокъ хлористаго серебра, легко растворимый въ ѣдкомъ амміякѣ, синеродистомъ каліѣ [1]) и сѣрноватистокисломъ натрѣ. Осадокъ становится отъ свѣта фіолетовымъ. При нагрѣваніи онъ плавится, но при накаливаніи не разлагается. При нагрѣваніи съ водою, углемъ и др. возстановляющими веществами онъ возстановляется въ металлъ. При кипя-

[1]) Растворъ его въ синеродистомъ каліѣ можно подвергнуть электролизу: положительнымъ полюсомъ служитъ кусочекъ графита (изъ карандаша), отрицательнымъ — мѣдная проволока. На этой послѣдней осаждается серебро въ видѣ металлическаго осадка. Для возбужденія гальваническаго тока достаточно употребить одинъ Даніэлевскій элементъ. Серебренный налетъ, какъ выше сказано, не долженъ улетучиваться при нагрѣваніи Nickles Jahresber. f. d. Chemie, 1862, стр. 610.

ченіи еще влажнаго, свѣжеосажденнаго хлористаго серебра съ растворомъ ѣдкаго кали и виноградным сахаромъ или муравьинокислымъ натромъ серебро возстановляется. Бромистый калій образуетъ желтовато-бѣлый осадокъ; іодистый калій желтоватый осадокъ.

3) Листовая мѣдь покрывается въ растворѣ азотнокислаго серебра бѣловатымъ налетомъ металлическаго серебра, который не улетучивается. Желѣзо, цинкъ, магній осаждаютъ металлическое серебро; точно также сѣрнокислая закись желѣза, сѣрнистая кислота и другія возстановляющія тѣла. Майансонъ и Бержере основываютъ на этомъ пріемѣ открытіе серебра въ мочѣ и проч. Они опускаютъ въ нее на нѣкоторое время цинковую или магніевую 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 водой или разведеннымъ амміякомъ, 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 накаливаніи съ синеродистымъ каліемъ 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, сюрьмой или ртутью. Отъ сѣрнистыхъ осадковъ олова и золота сѣрнистое серебро отличается своею нерастворимостію въ сѣрнистомъ аммоніѣ.

При достаточномъ количествѣ матеріяла 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 амміякъ даетъ бѣлый осадокъ, растворимый въ избыткѣ его.

8) Фосфорнокислый натръ даетъ желтый осадокъ, растворимый въ азотной кислотѣ и амміякѣ.

9) Отъ желтой кровяной соли получается бѣлый осадокъ.

10) Отъ красной кровяной соли получается красно-бурый осадокъ.

11) Синеродистый калій образуетъ бѣлый творожистый осадокъ, растворимый въ избыткѣ его въ безцвѣтный растворъ.

12) Отъ хромокислаго кали появляется краснобурый осадокъ, растворимый въ азотной кислотѣ и ѣдкомъ амміякѣ.

13) Изъ разведеннаго амміячнаго раствора серебра альдегидъ осаждаетъ постепенно серебренное зеркало. Такое зеркало, если оно получено, можетъ быть представлено, какъ *corpus delicti*.

§ 409. Трудно рѣшить химическимъ путемъ вопросъ, въ *какой формѣ попало серебро* въ *изслѣдуемыя 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, пищепроводъ, 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 1040° 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 вполнѣ 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 черный осадокъ. При нагрѣваніи азотнокислое 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 обработывать далѣе.

Для опредѣленія въ видѣ сѣрнистаго серебра въ полученный растворъ пропускаютъ сѣрнистый водородъ; осадокъ, по возможности, быстро фильтруютъ сквозь предварительно взвѣшенную фильтру и обработываютъ его, когда предполагаютъ въ немъ присутствіе свободной сѣры, растворомъ сѣрнистокислаго 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 принадлежатъ къ рѣдкостямъ; напротивъ, хроническія отравленія очень часты. При

[1]) См. *Лёве*, l. c.

[2]) См. *Виттштейна* въ Zeitschr. f. anal. Chemie, годъ 2, стр. 137.

этомъ слѣдуетъ напомнить, что свинецъ употребляется очень часто въ техникѣ и далеко не такъ хорошо противустоитъ физическимъ и химическимъ вліяніямъ, какъ это прежде думали. Въ литейныхъ, стекляннныхъ и тому подобныхъ заводахъ, гдѣ работаютъ со свинцомъ, улетучиваются далеко не малыя количества его, частью въ видѣ паровъ, частью въ видѣ свинцовой пыли, которая особенно вредна для здоровья рабочихъ (сурикомъ 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 бо́льшее 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 нерѣдко противорѣчія въ нѣкоторыхъ показаніяхъ. Я указываю преимущественно на слѣдующія работы: *Христисона*, A treatise of poisons, Эдинбургъ, 1845, стр. 515. — Handwörterbuch f. die Chemie, Свинецъ. — Chemisch-technische Mittheilungen *Эльснера*, 1851 — 56. — *Грэмъ-Отто*, II, отдѣленіе III (3-е изд., стр. 312). — *Кальвера* въ Dingler's Polyt. Journal, 1862. — *Керстинга* въ Correspondenzblatt des Rigaer naturwissensch. Vereins, 1863. — *М. Петенкофера* въ Pharm. Zeitschr. f. Russland, годъ 4, стр. 42. — *Кёллера* въ Zeitschr. f. gesammte Naturw., 1868, т. 31, стр. 346. — *Паппенгейма*, Die bleiernen Utensilien f. das Hausgebrauchswasser, Берлинъ, 1868 — (чрезвычайно основательная работа объ обстоятельствахъ, при которыхъ растворяется свинецъ). — *Ранвелье*, Empoisonnement des eaux potables par le plomb, Парижъ, 1870. Дантю.—*Траппа* въ Сѣверной Почтѣ, 1864. Наблюденія, собранныя до Паппенгейма, 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 обусловливать бо́льшія или меньшія отклоненія отъ этого правила. Тамъ, гдѣ существуетъ жесткая и притомъ бѣдная воздухомъ вода, *свинцовый водопроводъ* не приноситъ вреда, но *свинцовый резервуаръ* не остается безъ послѣдствій, такъ какъ имъ обусловливается доступъ воздуха и, слѣдовательно,

Примѣненіе листоваго олова, для обертки шоколада нюха-

поглощеніе его. Постепенно осаждающійся въ свинцовыхъ трубахъ слой изъ основныхъ углекислыхъ солей защищаетъ до извѣстной степени подъ нимъ лежащій металлъ отъ дѣйствія воды. Но не должно забывать, что онъ можетъ *отслаиваться и быть взвѣшеннымъ въ водѣ*.

Наблюденія, собранныя Паппенгеймомъ, суть слѣдующія. Вполнѣ чистая вода, несодержащая кислорода, совершенно не дѣйствуетъ на свинецъ; точно также и вода, въ которой растворенъ только одинъ сѣрнистый водородъ. При дѣйствіи *воды, содержащей кислородъ*, но несодержащей 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 бо́льшей или меньшей возможности для послѣдней почерпнуть опять изъ воздуха утраченный ею кислородъ. *Вода, отъ прибавленія небольшихъ количествъ ѣдкаго кали, барита или извести*, дѣйствуетъ энергично на свинецъ; поверхность его остается блестящею, и жидкость растворяетъ двойное соединеніе окиси свинца съ имѣющимися 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 сѣрнокислое 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. Слои, 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 смѣси 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 желѣза* вода въ послѣднемъ случаѣ растворяетъ вмѣстѣ съ свинцомъ и его, но оно впослѣдствіи, какъ кажется, вполнѣ выдѣляется. Паппенгеймъ замѣтилъ, что, при дѣйствіи воды, *содержащей воздухъ и органическія вещества* (тростниковый сахаръ, винный спиртъ, мочевину, салицинъ, средней реакціи экскременты, растворимыя вещества хвойныхъ деревъ и проч.), окисленія ими собственно не производилось; напротивъ, нѣкоторыя даже препятствовали ему. Кромѣ того, нѣкоторыя изъ этихъ веществъ могутъ подвергаться химическимъ измѣненіямъ, продукты которыхъ не остаются безъ вліянія на теченіе процеса. *Воздухъ содержащіе растворы двууглекислыхъ солей* дѣйствуютъ подобно водѣ, содержащей угле-

тельнаго табаку [1]), и вообще пищевыхъ средствъ не достаточно сухихъ или такихъ, которыя притягиваютъ влагу, точно также давала поводъ къ непріятнымъ случайностямъ. Тоже

кислоту. Растворъ приблизительно 120 млгрм. двууглекислаго натра въ литрѣ воды препятствуетъ растворенію свинца. Тоже самое производитъ растворъ углекислой извести въ водѣ, содержащей углекислоту, даже въ присутствіи органическихъ веществъ, азотистокислаго амміака или хлористаго аммонія. *Концентрированные растворы* сѣрнокислыхъ натра, аммонія, магнезіи и аллюминія, а также хлористыхъ кальція, аммонія и аллюминія, затѣмъ азотнокислыхъ кали, аммонія и магнезіи, уксуснокислаго натра и винокаменнокислаго кали растворяютъ свинецъ. Растворы *въ концентраціи* $^1/_{2000}$ солей сѣрнокислыхъ кали, аммонія, извести и магнезіи, квасцовъ, хлористыхъ аммонія, кальція и магнія, азотнокислыхъ кали, аммонія, 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 растворены вмѣстѣ съ кислотами или кислыми солями, то они вліяютъ только послѣ того, какъ послѣднія окончили свое дѣйствіе.

Несходные результаты, полученные нѣкоторыми наблюдателями, Паппенгеймъ объясняетъ отчасти тѣмъ, что они работали съ нечистымъ свинцомъ, въ которомъ посторонніе примѣси часто измѣняютъ реакцію нѣкоторыхъ тѣлъ, а отчасти тѣмъ, что свинецъ былъ нечистъ съ поверхности (небольшія количества жира и пр. оказываютъ очень большое вліяніе).

Между предложенными предохранающими средствами Паппенгеймъ отвергаетъ выкладываніе каучукомъ или гуттаперчей, такъ какъ они постепенно становятся ломкими; луженіе—такъ какъ оно оставляетъ просвѣты; покрываніе сѣрнистымъ свинцомъ, потому что онъ отслаивается и окисляется въ сѣрнокислую соль; фильтрованіе сквозь уголь—потому что онъ поглощаетъ слишкомъ медленно и пропускаетъ мелко взвѣшенный гидратъ и проч.; осажденіе желѣзомъ—потому что это слишкомъ долго. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ онъ думаетъ, что можно рекомендовать покрываніе параффиномъ. Относительно предложенія по этому поводу, а также и заключеній, которыя авторъ выводитъ изъ своихъ опытовъ, я отсылаю къ оригиналу.

О вліяніи разведенныхъ растворовъ солей см. *Мюира* въ Chemical News, 1872, т. 25, стр. 292 и Arch. f. Pharm., 1873, т. 3 (3-te 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 физіологическихъ опытовъ.

[1]) Флинцеръ 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, содержавшее свинецъ, и табакъ содержалъ этотъ послѣдній. Остальныя три разсылали завернутымъ въ чистый свинецъ. Въ порціи, взятой изъ послѣдняго сорта, онъ нашелъ, что въ средней пачки, табакъ содержалъ 0,31% свинца, а непосредственно подъ оберткой 0,76% (Vierteljahrschr. 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 дроби 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 отдѣльнымъ дробинкамъ на днѣ; послѣ того, какъ пиво и вино уже розлито, часть ихъ постепенно растворяется. Я, 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 препаратокъ (окиси свинца, сурика и пр.) при приготовленіи глазури для глиняной посуды. Свинецъ представляется въ ней въ формѣ силиката, непротивустоящаго ни водѣ, особенно содержащей воздухъ, ни дѣйствію разведенныхъ кислыхъ жидкостей [2]) (разведеннаго уксуса и пр.). Посуда, покрытая масляною краскою, содержащею свинцовыя бѣлила или сурикъ, не должна употребляться для кислыхъ жидкостей, употребляемыхъ впослѣдствіи 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 листоваго свинца (обкладки чая), сообщаетъ *Картрайтъ Эдинбургъ*, Veter. Review, 1863, стр. 481. Рефератъ помѣщенъ въ Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Medic., 1865, 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 содержавшимъ 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 *Тайлора* въ Lancet, 1871, № 19. О случаѣ отравленія имбирнымъ пивомъ, которое охлаждали въ свинцовомъ корытѣ, см. у *Макъ Кёллара* 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 притираній и красокъ для волосъ, дававшихъ часто поводъ къ отравленіямъ [1]). Гитцигъ видѣлъ у 7 лицъ заболѣваніе даже послѣ употребленія конскихъ волосъ, окрашенныхъ свинцовыми соединеніями [2]).

§ 413. Кромѣ *металлическаго свинца*, *силикатовъ*, идущихъ для глазури и проч., *окиси* свинца (lythargyrum), *сурика* (minium), *свинцовыхъ бѣлилъ* (основная углекислая окись свинца—cerussa), надо обратить вниманіе еще на слѣдующія соединенія свинца: *перекись свинца*, *сѣристый свинецъ*, *свинцовый сахаръ* (уксуснокислая окись свинца—plumbum aceticum), *хромокислая окись свинца*. Изъ препаратовъ, употребляемыхъ, какъ лѣкарство, замѣчательны еще: *іодистый 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 возстановленію; и его растворимыя соли, особенно азотнокислая, дѣйствуютъ менѣе сильно разъѣдающимъ образомъ, нежели соли серебра. Наконецъ, его сѣрнокислая соль гораздо труднѣе растворима, чѣмъ таже 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 фосфорнокислая окись свинца могутъ растворяться въ животномъ организмѣ. Нѣчто подобное можно сказать и о металлическомъ свинцѣ. Растворяется 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 известь въ ея соединеніяхъ. (Изоморфизмъ апатита и пироморфита, аррагонита и плумбокальцита—углекислаго свинца). Бѣлокъ содержащею и иногда иктеричною мочею навѣрное выдѣляется изъ тѣла часть свинца [1]); довольно значительное количество его уносится, вѣроятно, и твердыми экскрементами. Часть свинца находится въ испражненіяхъ въ видѣ сѣрнистаго соединенія. Выносится ли онъ изъ тѣла слюною, желчью и др. отдѣленіями организма, еще недоказано.

§ 416. Немного извѣстно и о *патологическихъ измѣненіяхъ*, наблюдаемыхъ при свинцовомъ отравленіи. Въ острыхъ случаяхъ слизистая оболочка желудка и кишечника будетъ навѣрное поражена довольно сильно, хотя не въ такой степени, какъ при отравленіи серебромъ. Бѣлыя массы свинцоваго альбумината найдутся преимущественно на слизистой оболочкѣ 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, особенно конечностей. Наконецъ, важны послѣ смерти и данныя вскрытія (катарральное состояніе кишечника, съуженіе его въ нѣкоторыхъ мѣстахъ, желтоватое окрашиваніе и гипертрофія мозга, аспидно-сѣрое окрашиваніе края десенъ).

[1]) См. *Гуссеровъ*, l. c. 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 впослѣдствіи поговоримъ. См., далѣе, у Гёйбеля.

§ 417. Относительно *открытія свинца* при судебномедицинскомъ 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 крайней 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 (A) осталась часть хлористаго свинца нерастворенною. Жидкость, охлажденная послѣ фильтрованія, даетъ бѣлый осадокъ хлористаго свинца (B), особенно если ее нѣсколько разбавятъ 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 бо́льшею 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 A) получится всѣ-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 окись 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 отфильтровывать*, такъ какъ онъ имѣетъ нѣкоторое стремленіе превращаться на воздухѣ въ сѣрнокислую окись свинца; онъ нерастворимъ ни въ ѣдкомъ амміякѣ, ни въ углекисломъ амміякѣ, 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, бо́льшая 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 аммонія 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, недолжно 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 сюрьмы; но нѣсколько свинцовой соли можетъ легко остаться неразложенною (Ротуэль l. c.). 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 млм. толщиною.

§ 419. Растворъ азотнокислый окиси свинца, приготовленный тѣмъ или другимъ способомъ, употребляется для слѣдующихъ *реакцій*:

1) Сѣрная кислота и ея соли вызываютъ бѣлый осадокъ сѣрнокислой окиси свинца, о качествахъ котораго, насколько это было необходимо, сообщено выше [1]).

2) Соляная кислота или хлориды даютъ бѣлый осадокъ, нерастворимый въ ѣдкомъ амміякѣ (отличіе отъ серебра) и недающій съ нимъ окрашиванія (отличіе отъ закиси серебра). Послѣднюю реакцію можно произвести съ хлористымъ свинцомъ, полученнымъ при охлажденіи жидкости послѣ обработки хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой (на фильтрѣ B). При нагрѣваніи хлористаго свинца передъ паяльной трубкой (въ возстановляющемъ пламени) онъ даетъ свинцовый шарикъ, который въ окислительномъ пламени отчасти улетучивается и оставляетъ желто-бурый налетъ на подкладкѣ (углѣ). Прочія соединенія свинца даютъ при такой-же обработкѣ туже реакцію. Свинцовый шарикъ легко сплющивается въ тонкую пластинку.

3) Хромокислое кали даетъ желтый осадокъ, растворимый въ ѣдкомъ кали.

4) Іодистый калій 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 калія получается бѣлый осадокъ, нерастворимый въ избыткѣ осаждающаго вещества (отличіе отъ серебра).

7) Ѣдкій амміякъ 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 *Ротуэля* въ Zeitschr. f. anal. Chemie, т. 3, стр. 376.

9) Растворы ѣдкаго 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 впослѣдствіи 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 B) 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 стклянку, дно которой отрѣзано и туго обтянуто растительнымъ пергаментомъ. Стклянку подвѣшиваютъ надъ чашкой, въ которую налито столько подкисленной сѣрною кислотою воды, чтобы наружная и внутренняя жидкости стояли на одномъ уровнѣ. Сквозь пробку стклянки проведена платиновая проволока, на нижнемъ концѣ которой прикрѣплена платиновая пластинка. Проволоку изгибаютъ и укрѣпляютъ 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 осядетъ на отрицательномъ электродѣ въ видѣ сѣраго до чернаго налета. Чтобы вполнѣ убѣдиться, что отдѣленіе совершилось окончательно, отрицательный электродъ замѣняютъ нѣсколько разъ новымъ до тѣхъ поръ, пока не образуется болѣе осадка. Осажденный свинецъ растворяется въ азотной кислотѣ и опредѣляется дальнѣйшими способами [1]).

§ 422. Для опредѣленія количества свинца въ водѣ, протекшей 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 помѣщаютъ въ маленькую тоненькую, фарфоровую чашечку, которую, послѣ совершеннаго выпариванія жидкости, можно нагрѣть еще сильнѣе. Если полученный послѣ выпариванія твердый остатокъ содержитъ по обыкновенію 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 огнепостоянныя части взятой воды, связанныя отчасти съ азотною кислотою (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 прокаливаніемъ съ содою и пр. въ металлическій свинецъ и сохраняютъ, какъ *corpus delicti*.

Очень часто находятъ, что вода, протекшая 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 досуха 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 извлечъ 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 $^1/_4$ его объема, прибавить азотной кислоты (приблизительно 10 куб. сант. на литръ вина) и азотнокислаго амміяка (20—30 грм.) и выпарить досуха. Остатокъ нагрѣваютъ, 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 Шторереу, 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 объэктъ*, представитъ въ большинствѣ случаевъ нѣкоторое затрудненіе. Только въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ намъ удается, напримѣръ, 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 чч. воды (винная проба Ганеманна).

частямъ тѣла, можно до нѣкоторой степени надѣяться, что вопросъ будетъ окончательно рѣшенъ.

Другое затрудненіе представитъ рѣшеніе вопросовъ, употребленъ ли найденный свинецъ съ цѣлію отравленія, или нѣтъ, попалъ ли онъ случайно въ объэктъ, 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 свинецъ 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, Ойдтманнъ 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 нѣтъ [1]). Но такое опредѣленіе само по себѣ вполнѣ недостаточно, если мы не знаемъ въ тоже 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 вырытыхъ 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, внѣ 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 устройствѣ нашаго хозяйства часто представляется случай, какъ людямъ, такъ и животнымъ, вводить случайно свинецъ въ организмъ. Нормальное содержаніе свинца въ большинствѣ растеній, однако, до сихъ поръ еще не констатировано; точно

такомъ изслѣдованіи имѣть въ виду вопросъ, не попалъ ли свинецъ случайнымъ образомъ впослѣдствіи въ останки трупа (напримѣръ, отъ свинецъ содержащихъ украшеній). Можетъ также случиться, что въ содержимомъ кишекъ будетъ найдена дробинка изъ съѣденной дичи. Понятно, здѣсь не можетъ быть и рѣчи объ отравленіи свинцомъ. Употребляетъ же иногда народъ при продолжительныхъ запорахъ дробь съ тою-же цѣлію, какъ употребляютъ вообще ртуть. Во всякомъ случаѣ при физическомъ изслѣдованіи объэкта подобныя вещи, какъ дробинки, монеты и пр. должны быть замѣчены.

§ 427. Слѣдующее должно замѣтить о *качествахъ свинца и его важнѣйшихъ соединеній*:

Металлическій свинецъ отличается голубоватосѣрымъ цвѣтомъ, мягкостью (такъ что его можно царапать ногтемъ), низкою точкою плавленія (322° по Дальтону и Крайтону, 326° по Римсдику, 334° по Куперу и Персону) и высокимъ удѣльнымъ вѣсомъ (11,37 при 0°). При обыкновенномъ (влажномъ) воздухѣ онъ окисляется съ поверхности въ закись; при нагрѣваніи легко окисляется (Bleiasche), при болѣе высокой температурѣ летучъ и сгораетъ при этомъ на счетъ кислорода воздуха въ окись свинца (свинцовые пары на заводахъ, въ которыхъ содержится, однако, часто и значительное количество неокисленнаго металла; именно въ этомъ видѣ онъ крайне вреденъ для здоровья). Соляная кислота и разведенная сѣрная мало вліяютъ на него; концентрированная сѣрная кислота растворяетъ небольшую часть его, образуя сѣрнокислую окись свинца, большая часть которой, при разведеніи раствора водой или алкоголемъ, выпадаетъ въ видѣ бѣловатаго осадка (содержаніе свинца въ обыкновенной сѣрной кислотѣ). Умѣренно разведенная азотная кислота легко растворяетъ его, превращая въ азотнокислую окись свинца, трудно растворимую, однако, въ концентрированной азотной кислотѣ. Уксусная, лимонная и молочная кислоты при совершенномъ отсутствіи воздуха, можетъ быть, и не вліяютъ на свинецъ; въ присутствіи же его онѣ растворяютъ значительныя количества свинца. Чтобы опредѣлить, находится ли на поверхности свинца окись или углекислая соль, можно смочить ее водою, насыщенною сѣристымъ водородомъ—только чистый металлъ остается безъ окрашиванія.

Окись свинца встрѣчается въ торговлѣ въ различныхъ видахъ, частію въ листовато-кристаллическомъ, (глетъ, свинцовый глетъ, зильберглетъ, lythargyrum), частію въ аморфномъ видѣ (массикотъ). Цвѣтъ ея колеблется между краснымъ и свѣтложелтымъ; ее можно получить даже безцвѣтною. При нагрѣваніи она плавится, при высшей температурѣ она менѣе летуча, чѣмъ металлическій свинецъ; поэтому при судебномедицинскомъ анализѣ, во время нагрѣванія смѣсей, надо заботиться о томъ, чтобы свинецъ оставался въ окисленномъ видѣ (т. е., надо наблюдать, чтобы присутствовало такое количество окисляющихъ средствъ, дабы окислились всѣ 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. Разведенныя сѣрная и соляная кислоты растворяютъ ее мало на холодѣ, послѣдняя кислота растворяетъ въ жару нѣсколько болѣе и потомъ при охлажденіи даетъ осадокъ хлористаго свинца. Концентрированная сѣрная 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 ѣдкаго кали и натра, въ известковой водѣ окись свинца растворима; точно также она растворима и въ жирныхъ маслахъ. Окись свинца употребляется для приготовленія свинцоваго пластыря (подмѣсь въ обыкновенномъ липкомъ пластырѣ), при фабрикаціи лаковъ и проч. Употребляется также при выдѣлкѣ стекла, содержащаго окись свинца, поддѣльныхъ драгоцѣнныхъ камней (стразы) и проч.

Изъ солей окиси свинца *соли сѣрнокислая* (побочный продуктъ при приготовленіи уксуснокислаго глиноземъ въ красильняхъ), *углекислая* (свинцовыя бѣлила, бѣлая свинцовая руда), *фосфорнокислая*, *хромокислая и хлористый свинецъ* трудно растворимы; *уксуснокислая*, *основная уксуснокислая* и *азотнокислая соли* легко растворимы. *Фосфорнокислая соль* плавится передъ паяльной трубкой и при остываніи кристаллизуется. *Средняя хромокислая окись свинца* отличается своимъ краснымъ желтымъ цвѣтомъ (хромовая охра). *Основныя соли хромовой кислоты съ окисью свинца* частію оранжеваго, частію краснаго цвѣта (хромовая охра разныхъ цвѣтовъ); онѣ особенно замѣчательны по отношенію своей кислоты (см. хромъ).

Основная углекислая окись свинца (свинцовыя бѣлила, кремницѣрвейсъ, cerussa и проч.) отличается своимъ свѣтлобѣлымъ 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 сѣристаго водорода (отличіе отъ цинковыхъ бѣлилъ)—(emplastrum cerussae, unguentum cerussae и проч.).

Уксуснокислая окись свинца кристаллизуется съ водою въ безцвѣтныхъ моноклиноэдрическихъ кристаллахъ. На воздухѣ она вывѣтривается и теряетъ 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 нагрѣваніи темнѣетъ, но, если жаръ былъ не слишкомъ великъ, то при охлаж-

---

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 нормальныхъ жизненныхъ потребностяхъ? Необходимо произвести сначала рядъ очень тонкихъ опытовъ, чтобы рѣшить этотъ вопросъ. Во всякомъ случаѣ я нахожусь относительно этого въ противорѣчіи съ сообщеніями *Милона* и *Улекса* (l. c.), открывшихъ свинецъ во многихъ животныхъ, но нигдѣ неопредѣлившихъ его количества. Многіе другіе тоже сомнѣваются въ ихъ результатахъ (см. *Мельзенсъ* въ Annal. d. chimie et d. phys., т. 23, стр. 358).

денiи 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 перекись, остающуюся нерастворенною. Концентрированная уксусная кислота растворяетъ его вполнѣ.

Перекись свинца настолько должна быть здѣсь упомянута, насколько она нашла себѣ широкое примѣненiе при фабрикацiи фосфорныхъ спичекъ. Именно присутствiе перекиси свинца при фосфорномъ отравленiи даетъ весьма важное основанiе принять, что отравленiе произошло головками спичекъ. Перекись свинца часто встрѣчается въ торговлѣ въ смѣси съ азотнокислымъ свинцомъ. (получаемымъ при обработкѣ сурика азотной кислотой).

Она бураго цвѣта, въ водѣ почти нерастворима, но кажется, что влажная постепенно разлагается на воздухѣ. При накаливанiи даетъ окись свинца; она окисляетъ весьма многiя тѣла, способныя окисляться (органическiя вещества, сѣрнистая кислота и пр.); клейстеръ съ iодистымъ калiемъ окрашивается ею въ синiй цвѣтъ. Въ нѣкоторыхъ кислотахъ (уксусной) она растворяется безъ измѣненiя, съ другими же теряетъ свой кислородъ. Съ соляной кислотой образуетъ хлористый свинецъ при одновременномъ выдѣленiи хлора.

§ 428. *Количественное опредѣленiе свинца.* Для нашей цѣли достаточно осадить свинецъ въ видѣ сѣрнистаго соединенiя и взвѣсить его. Для этого приготовляютъ растворъ, въ которомъ заключается весь свинецъ (получается ли этотъ растворъ при кипяченiи съ хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой или вспышкою съ азотнокислыми солями съ послѣдовательнымъ растворенiемъ остатка, всё равно). Присутствiе большаго количества свободной кислоты, а также высокая температура могутъ отчасти препятствовать осажденiю сѣрнистаго свинца. На этомъ основанiи осажденiе считается только тогда вполнѣ оконченнымъ, если, послѣ отфильтровыванiя сѣрнистаго свинца, сѣрнистый водородъ не даетъ въ фильтратѣ чернаго осадка. Точно также неудобно присутствiе 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 натромъ. Поэтому мѣры предосторожности, употребляемыя при сѣрнистомъ серебрѣ, здѣсь непригодны, особенно потому, что при высушиванiи 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]) l. c.

[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 накаливаютъ до краснаго каленiя, пропуская при этомъ въ тигель струю сухаго водорода (см. объ этомъ у Ротуэля l. c.). Наконецъ, 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 улетучиванiя избытка сѣрной кислоты и взвѣсить затѣмъ сѣрнокислую окись свинца. 100 чч. ея содержатъ 68,319 чч. свинца [1]).

Мѣдь.

§ 429. По причинѣ значительнаго употребленiя мѣди и ея препаратовъ для различныхъ цѣлей и вслѣдствiе знакомства публики съ вредными свойствами ея отравленiя мѣдью, какъ случайныя, такъ и намѣренныя, не принадлежатъ къ рѣдкостямъ. Частое употребленiе ея въ видѣ посуды или сплавовъ съ серебромъ, цинкомъ, оловомъ и пр. для приготовленiя пищи, и наклонность этого металла вступать въ химическiя соединенiя значительно осложняютъ вопросъ, произошло ли отравленiе случайно или произведено намѣренно; тѣмъ болѣе, что широкое распространенiе соединенiй мѣди, какъ нормальныхъ составныхъ частей животнаго и растительнаго организмовъ, обладающихъ способностiю удерживать значительныя количества ея, не мало затрудняютъ рѣшенiе и безъ того уже труднаго вопроса. Особенно нѣкоторые, употребительные въ техникѣ, сплавы обращаютъ на себя вниманiе судебнаго химика, такъ какъ мѣдь въ нихъ находится отчасти въ болѣе активномъ состоянiи, въ которомъ она обладаетъ большимъ стремленiемъ къ химическимъ соединенiямъ, чѣмъ обыкновенно.

§ 430. Между соединенiями, употребляемыми, особенно въ техникѣ и медицинѣ и ведущими особенно легко къ отравленiю, надо упомянуть о слѣдующихъ: *окись мѣди* (употребляется иногда въ медицинѣ подъ именемъ cuprum oxydatum Rademacheri) часто встрѣчается въ видѣ обоя въ мѣдныхъ заведенiяхъ (молоточный обой — содержащая закись окись) и вредна тѣмъ болѣе, что

[1]) О растворимости ея см *Родуэля* (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 *гидратовъ* 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. *Сѣрнокислая окись мѣди* (мѣдный купоросъ, cuprum sulfuricum) часто употребляется для приготовленія другихъ мѣдныхъ препаратовъ, а также особенно въ красильняхъ [1]) и въ медицинѣ. (Соль эта чаще другихъ употребляется съ преступною цѣлію; въ нѣкоторыхъ мѣстахъ она прибавляется булочниками къ пшеничному хлѣбу, чтобы дать ему лучшій видъ; иногда ею смачиваютъ пшеницу передъ посѣвомъ; шпалы, напитанные мѣднымъ или цинковымъ купоросомъ, въ видѣ дровъ). (Cuprum sulfuricum ammoniatum). *Основная углекислая 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 *швейнфуртской зелени и шелевской зелени*, были упомянуты уже при мышьякѣ (облатки для писемъ, конфекты, 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 такою утварью часто злоупотребляютъ; Шёвалье [3]) приводитъ рядъ по-

[1]) Приготовленіе чернилъ.

[2]) Въ торговлѣ часто встрѣчается растворъ этой соли съ растворомъ гуммиарабика, какъ зеленыя чернила.

[3]) Journal d. chim. méd., 1868, окт., стр. 536. См. тамже, ноябрь, стр. 571. *Сенъ-Мартенъ*, тамже, май, стр. 237. *Клептонъ*, Medic. Times and Gazette, 1869, іюнь, № 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 бо́льшею способностію образовать соли съ другими органическими и неорганическими кислотами, даже при очень сильномъ ихъ разведеніи, *коль скоро существуетъ въ тоже время доступъ кислорода атмосферы.*

Какъ быстро окрашивается даже разведенный уксусъ растворенной въ немъ уксуснокислою окисью мѣди, видимъ мы при его сохраненіи въ мѣдной посудѣ [1]). 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 вполнѣ, и поэтому нельзя утверждать, что въ растворъ совершенно не попадаетъ мѣди. При варкѣ овощей, варенья, при приготовленіи 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 растеній. 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 фабрикату красивый видъ.

Тоже, что происходитъ при дѣйствіи разведенныхъ кислотъ и доступѣ воздуха, происходитъ и въ присутствіи жидкостей, содержащихъ амміякъ или нѣкоторыя изъ его солей. Опредѣлимыя количества мѣди переходятъ постепенно и здѣсь въ ра-

[1]) И какъ часто мы встрѣчаемъ въ продажномъ 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 змѣевики 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, перегоннаго въ мѣдной нелуженой посудѣ, не только тѣмъ, что вообще небольшія количества мѣди (которыя были доказаны) перешли въ дестиллятъ, но и тѣмъ, что эта мѣдь могла съ синильною кислотою 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, амміячныхъ 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 всё-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 нелишнимъ, что онѣ будутъ служить примѣрами, какъ могутъ попасть небольшія количества мѣди, найденныя, напр., при судебномедицинскомъ изслѣдованіи, въ изслѣдуемый объэктъ безъ преступнаго намѣренія.

[1]) См. *Рейхардтъ* въ Arch. f. Pharm., 1872, т. 2 (3-te 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. *Фанъ-деръ-Вейде* описалъ случай отравленія саломъ, содержавшимъ мѣдь (Americ. Journ. of pharm., 1869, мартъ).

[3]) Дурное луженіе приноситъ больше вреда, чѣмъ пользы, такъ какъ мѣста, непокрытыя оловомъ, дѣлаются тѣмъ болѣе способными подвергаться химическому дѣйствію.

[4]) См. Apotheker, годъ 5, № 22.

§ 431. Вышеназванные препараты мѣди частію растворимы уже какъ такіе (мѣдный купоросъ, средняя уксуснокислая соль мѣди и проч.); другіе же навѣрное растворяются въ жидкостяхъ, находимыхъ 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 anum, 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 всё-таки мало растворима). Нѣкоторые наблюдали иногда дурныя послѣдствія отъ мѣдной оправы искусственной челюсти, при чемъ доступъ кислорода во рту способствовалъ ея растворенію. Особенное сродство къ хлору, какъ у закиси ртути, свинца и серебра, правда,

[1]) *Туссенъ* въ Caspar's Vierteljahrschrift f. ger. Medic., т. 12, стр. 228, утверждаетъ противное.

существуетъ и у закиси мѣди (хотя и въ меньшей степени), но соединенія 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, вполнѣ достовѣрно, 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, бо́льшею 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 мочею, а, можетъ быть, со слюною и, по Клептону, съ по́томъ.

§ 432. Острыя отравленія мѣдью съ смертельнымъ исходомъ встрѣчаются рѣдко, такъ какъ бо́льшая часть яда выносится обыкновенно очень быстро рвотою. При такихъ отравленіяхъ всѣ части кишекъ были находимы воспаленными, и на слизистыхъ оболочкахъ ихъ находились иногда синія, зеленыя и бурыя 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 мѣдными соединеніями* разрушеніе ихъ хлорноватокислымъ 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 вполнѣ 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 сюрьма.

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 амміякѣ безъ доступа воздуха сѣрнистая мѣдь едва растворима; въ сѣрнистомъ аммоніѣ [1]) немного, если она свѣжеосажденная и еще нѣсколько влажная. Растворъ синеродистаго калія растворяетъ ее; легче всего она растворяется въ азотной кислотѣ, образуя азотнокислую соль окиси.

§ 435. Полученный растворъ синезеленаго цвѣта выпариваютъ на водяной банѣ до́-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) Ѣдкій амміакъ производитъ голубоватый осадокъ, легко растворимый темно-лазуревымъ цвѣтомъ при избыткѣ его (чувствительность 1 : 4000).

2) Желтая кровяная соль даетъ въ жидкости, слегка подкисленной соляной кислотой, бурокрасный осадокъ. Въ очень раз-

[1]) См. *Блоксэма* въ Apotheker, г. 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 настойки производитъ еще въ очень разведенныхъ растворахъ (1 : 500000) голубое окрашиваніе, особенно рѣзко замѣтное, если взболтать пробу съ нѣсколькими каплями хлороформа. Послѣдній растворяетъ синій 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 соединеній, подобныхъ мышьяковистому и сюрьмянистому водороду. Можно совершенно выдѣлить 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 баттареи 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 Джиббзъ нашелъ очень удобнымъ для количественнаго опредѣленія мѣди) [2]). Этотъ способъ можно употреблять прямо въ жидкости, полученной послѣ разрушенія хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой. Онъ дозволяетъ открывать, если жидкость не слишкомъ кисла, малѣйшія количества мѣди, вообще еще открываемыя.

[1]) См. замѣчаніе *Руссена* 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) Ѣдкія кали и натръ производятъ въ разведенномъ холодномъ растворѣ зеленоватый осадокъ, чернѣющій при нагрѣваніи (въ жидкости). При кипяченіи смѣси изъ мѣдной соли, ѣдкаго кали и виноградиаго сахара (послѣдній препятствуетъ, подобно винокаменной кислотѣ, 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 нагрѣваніи.

7) Углекислый амміякъ дѣйствуетъ подобно ѣдкому амміяку, съ тою только разницей, что растворъ осадка въ избыткѣ реактива не такого темносиняго цвѣта.

8) Іодистый и роданистый калій образуютъ бѣлые осадки полуіодистой и полусѣроціанистой мѣди. Отъ перваго реактива жидкость надъ осадкомъ окрашена въ бурый цвѣтъ отъ выдѣлившагося іода.

9) Сѣрнистый аммоній дѣйствуетъ подобно сѣрнистому водороду, но легко растворяетъ часть сѣрнистой мѣди.

10) Спиртное или газовое пламя окрашиваются солями мѣди въ синій или зеленый цвѣтъ, который въ спектральномъ аппаратѣ отличается нѣкоторыми линіями [1]).

11) Соли окиси мѣди сообщаютъ стеклышку передъ паяльной трубкой сине-зеленое окрашиваніе; въ востановляющемъ 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 нагрѣванія 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, чтобъ не пропали при этомъ, правда, очень малые, слѣды мѣди. Впрочемъ, потеря при этихъ обстоятельствахъ очень мала, и такъ какъ части органическихъ веществъ, оставшихся неразложенными послѣ обработки хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, могутъ препятствовать полному выдѣленію сѣрнистой мѣди сѣрнистымъ водородомъ [1]), то всё-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 неразложенною 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 вспѣнивается и переходитъ чрезъ край.

§ 437. Тотъ-же способъ я совѣтую употреблять и при опредѣленіи мѣднаго купороса въ хлѣбѣ. Если хотятъ 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. По его мнѣнію, осажденіе сѣрнистымъ водородомъ происходитъ вполнѣ, если жидкость насытить предварительно ѣдкимъ амміякомъ. Понятно, само собою, что при этомъ осядетъ и все желѣзо. Поэтому его слѣдуетъ снова растворить, а мѣдь отдѣльно выдѣлить изъ кислаго раствора. Впрочемъ, Бешанъ разрушалъ органическія вещества смѣсью дымящейся соляной кислоты (3 чч.) съ азотной (1 ч.). Рефератъ его работы помѣщенъ въ Zeitschr. f. anal. Chemie, т. I, стр. 119.

[2]) Chemical News., 1862, n° 146, стр. 146; рефератъ помѣщенъ въ Zeitschr. f. anal. Chemie, г. 2-й, стр 97.

извлекаетъ мѣдной соли; нерастворенное въ водѣ принимаетъ впослѣдствіи отъ раствора желѣзной кровяной соли ясное красноватое окрашиваніе. Хлѣбъ, содержавшій 10 грм. мѣднаго купороса 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 открываютъ, растворяя, если нужно, эти вещества въ подкисленной уксусною кислотой водѣ или извлекая 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 амміякомъ и проч.

§ 438. Чтобы открыть мѣдь въ водкѣ, Фарентрапцъ 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. Я 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 *примѣсей мѣди къ матеріаламъ* (дестиллированная 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 объэктѣ, какъ нормальная составная часть его, или какъ подмѣсь 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 довольна обширна [1]); въ ней встрѣчаются иногда противорѣчія, которыя могутъ быть объяснены только тѣмъ, что опыты, произведенные нѣкоторыми аторами, выполнены не по одному способу и не съ одинаковой точностію. Слѣдующее мы можемъ принять, какъ уже доказанное:

1) что мѣдь находится въ нѣкоторыхъ животныхъ (cancer vulgaris, sepia, helix pomatia, unio pictorum, limulus cyclops) и можетъ быть разсматриваема, какъ существенная составная часть ихъ;

2) что въ нѣкоторыхъ частяхъ тѣла высшихъ животныхъ часто встрѣчается присутствіе мѣди (печень, селезенка). Я намѣренно избѣгаю здѣсь приводить числовыя данныя изъ литературы, такъ какъ не въ состояніи судить о томъ, насколько на нихъ можно положиться.

Изслѣдованіями относительно распространенія мѣди въ растительномъ царствѣ занимались Мейсснеръ, а впослѣдствіи особенно Сарзо, Комайль и Викке. Сарзо открылъ присутствіе мѣди приблизительно въ 200 растеніяхъ. Имѣемъ ли мы право считать на основаніи этого мѣдь распространенною всюду въ растительномъ царствѣ, должно считать еще нерѣшеннымъ [2]). Вѣрно, однако, то, что, если мѣдь и встрѣчается, какъ нормальная 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 объэкта. 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 объэктъ 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 соединеній могутъ пригодиться:

Металлическая мѣдь отличается краснымъ цвѣтомъ; кристаллизуется иногда въ кубахъ и октаэдрахъ. Плавится при 1090° Ц. (по Даніэлю; по Римсдику—1330°; по Платтнеру—1173°). Ея удѣльный вѣсъ колеблется, смотря по формѣ,

---

[1]) Относительно болѣе старыхъ работъ по этому предмету я могу указать на сочиненіе *Вакенродера* въ Arch. f. Pharm., т. 75, стр. 140 и 257; т. 76, стр. 1. Изъ новѣйшихъ работъ я хочу здѣсь обратить вниманіе на сообщеніе *Улекса* въ Pharm. Zeitschr. f. Russland., г. 4-й, стр. 322. Взглядамъ его противорѣчатъ, впрочемъ, *Шёльнеръ* и *Лоссенъ* въ Chem. Centralblatt, г. 11-й, и въ Journ. f. pract. Chem., т. 96, стр. 460. Работа Бенана, результаты которой также противорѣчатъ результатамъ Улекса, имѣетъ второстепенный интересъ вслѣдствіе примѣненнаго имъ способа (см. l. c.). Наконецъ, слѣдуетъ упомянуть о сообщеніи *Викке*, въ Göttinger gelehrt. Anzeigen., 1865.

[2]) То обстоятельство, что въ продажномъ поташѣ изъ различныхъ источниковъ лишь рѣдко приходится по напрасну отыскивать мѣдь, хотя для его приготовленія навѣрное не вездѣ употребляется мѣдная посуда, могло бы говорить въ пользу этого предположенія. Извѣстно, что въ различныхъ странахъ земнаго шара, гдѣ приготовляется поташъ, для этого употребляютъ очень различныя растенія. О содержаніи мѣди въ какао сообщаетъ Дюкло въ Bulletin de la Société Chim., 1872, стр. 33.

въ которой она находится, между 7,720 и 8,952. Она очень ковка 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, его несодержащей, мѣдь при обыкновенной температурѣ не измѣняется [1]). При нагрѣваніи ея на воздухѣ, она покрывается сначала краснымъ слоемъ закиси, потомъ чернымъ слоемъ окиси (содержащей закись). При продолжительномъ стояніи съ водою она сообщаетъ ей особенный, такъ называемый мѣдный вкусъ, безъ того, однако-же, чтобъ можно было какимъ-нибудь образомъ доказать мѣдь въ растворѣ. Въ нѣкоторыхъ разведенныхъ кислотахъ (уксусная кислота) она растворяется въ присутствіи кислорода. Обыкновенная мѣдь (кованная или литая) трудно растворима [2]) въ соляной кислотѣ, точно также и въ разведенной сѣрной кислотѣ; въ концентрированной она растворяется, при выдѣленіи сѣрнистой кислоты, въ сѣрнокислую окись мѣди, проходя черезъ разныя степени соединеній (сѣрнистая мѣдь, оксисульфидъ и проч.), которыхъ присутствіе узнается по темному окрашиванію поверхности. Лучшее растворяющее средство для мѣди есть азотная кислота, растворяющая ее даже и въ разведенномъ состояніи. Ѣдкій амміякъ и его соли растворяютъ мѣдь въ присутствіи воздуха. Сѣрнистый водородъ окрашиваетъ ее съ поверхности въ черный цвѣтъ, превращая въ сѣрнистую мѣдь. Передъ паяльной трубкой 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 амміякомъ и кислотой даютъ безцвѣтные растворы. Изъ горячаго раствора въ соляной кислотѣ осѣдаетъ при охлажденіи бѣлый кристалличный 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.

Іодистый калій—бѣлый; выше находящаяся жидкость не бурѣетъ.

Роданистый калій даетъ бѣлый осадокъ.

Сѣрнистый водородъ и сѣрнистый аммоній даютъ черные осадки.

Отъ ѣдкаго кали и натра получается желтый осадокъ, краснѣющій при нагрѣваніи.

Отъ ѣдкаго амміака 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 амміякомъ даетъ зеленые или голубые растворы; легко возстановляется въ металлъ водородомъ, точно также при накаливаніи съ содою и углемъ и т. д. Гидраты окиси зеленаго или синезеленаго цвѣта,—нѣкоторые изъ нихъ обладаютъ яркими цвѣтами (бременская синька),—и легко растворимы точно также въ кислотахъ и ѣдкомъ амміякѣ; въ разведенномъ растворѣ ѣдкаго натра они нерастворимы. Объ отношеніи этой соли къ реактивамъ было уже говорено. Ея соли синяго или зеленаго цвѣта; соли сѣрной кислоты, азотной и средняя уксуснокислая соль растворимы въ водѣ (растворы противнаго металлическаго вкуса). Углекислыя, фосфорнокислыя, мышьяковистокислыя, основная уксуснокислая и проч. трудно растворимы.

Сѣрнокислая окись мѣди кристаллизуется обыкновенно въ спинхъ 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 ½ части теплой; водный растворъ ея реагируетъ кисло. Кромѣ реакцій окиси мѣди, она, конечно, даетъ еще и реакціи 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 сюрьмы 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 амміякъ и желтую кровяную соль съ другой. Слѣдуетъ здѣсь упомянуть также о трудной растворимости сѣрнистой мѣди въ ѣдкомъ амміякѣ.

§ 445. *Количественное опредѣленіе мѣди.* Опредѣленіе мѣди можно производить или въ жидкости, полученной послѣ обработыванія хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, или же въ остаткѣ отъ накаливанія изслѣдуемаго вещества, или, наконецъ, послѣ вспышкою 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 нагрѣваютъ 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]) Только осажденная или возстановленная порошкообразная мѣдь превращается на воздухѣ въ закись.

[2]) О дѣйствіи кислотъ на мѣдь, олово, цинкъ и ихъ сплавы см. у *Кальвера* и *Джонсона* въ Zeitschr f. anal. Chemie, т. 6, стр. 102 и Journ. of the chem. soc., IV, стр. 435.

[1]) Который помѣщаютъ, по причинѣ сильнаго разбрасыванія, во второй, закрытый, тигель.

можетъ отчасти возстановиться въ закись. Чтобы избѣжать этимъ обусловливаемую ошибку, накаливаемый остатокъ овлажняютъ, послѣ его охлажденія, дымящейся азотной кислотой и снова накаливаютъ. Затѣмъ взвѣшиваютъ; закись въ пемъ превратилась опять въ окись.

Для количественнаго опредѣленія мѣди въ остаткѣ послѣ вспышки 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 фильтры, 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 амміякомъ въ избыткѣ [2]) и въ фильтратѣ уже окись мѣди выдѣляется ѣдкимъ натромъ.

---

[1]) Чтобы препятствовать вліянію возстановляющихъ 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. Получающіяся при этомъ амміачныя жидкости съ мѣдью примѣшиваются къ первому фильтрату и обрабатываются ѣдкимъ натромъ.

О прочихъ аналитическихъ методахъ опредѣленія мѣди взвѣшиваніемъ и измѣреніемъ см Руководство къ количественному анализу Фрезеніуса.

Часто можетъ случиться, что при опредѣленіи нормальнаго содержанія мѣди въ животныхъ и растительныхъ веществахъ въ нихъ заключается столь малое количество ея, что сѣрнистый 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 амміяка (однако, столько, чтобы въ жидкости находился свободный амміякъ) и сравниваютъ интензивность синяго окрашиванія этого раствора съ другими амміячными растворами мѣди, въ которыхъ содержаніе ея уже извѣстно. Улексъ при своихъ упомянутыхъ опытахъ (l. c.) 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 техникѣ; только въ физическихъ и химическихъ лабораторіяхъ чаще имѣютъ дѣло съ этимъ металломъ и его соединеніями (легкоплавкіе сплавы). *Основная азотнокислая окись висмута* (bismuthum nitricum basicum seu praecipitatum, magisterium bismuthi, преципитатъ висмута) есть одно изъ часто употребляемыхъ лѣкарствъ. *Основная углекислая окись висмута и основная хлористая соль* употребляются въ видѣ косметическихъ бѣлилъ. Отравленія солями висмута уже по вышеприведеннымъ причинамъ принадлежатъ къ рѣдкостямъ, тѣмъ болѣе, что, употребляемое преимущественно въ медицинѣ, соединеніе растворяется навѣрное очень медленно и переносится еще въ сравнительно большихъ пріемахъ,

(Въ послѣднее время его даютъ по полудрахмѣ =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 распадаться 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 висмутовыя руды содержатъ мышьякъ и что его трудно отдѣлить отъ висмута, съ которымъ онъ переходитъ въ большинство его соединеній. Свинецъ точно также встрѣчается часто въ препаратахъ висмута [1]). Если прежде иногда и наблюдали дурныя послѣдствія (кардіальгіи и проч.) при употребленіи препаратовъ висмута (висмутовыя бѣлила), то еще вопросъ, насколько это подозрѣваемое дѣйствіе можно приписать солямъ висмута и на сколько мышьяковымъ примѣсямъ.

Объ измѣненіяхъ слизистой оболочки рта и кишекъ, причиняемыхъ обыкновенными препаратами висмута, сообщаетъ Рудневъ по работамъ Стефановича и др. [2]). Найдены были пораженія, особенно въ полости рта, подобныя меркуріяльнымъ. 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 Орфилы видно, что воспринятіе одной части его въ кровообращеніе происходитъ

[1]) *Миллардъ* сообщаетъ въ Bull. génér. de Thérap., т. 72, стр. 186, объ одномъ случаѣ отравленія свинецъ содержавшимъ 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 слюнѣ и эпителіяльныхъ клѣточкахъ рта. Большая часть преципитата висмута, принятаго, какъ лѣкарство, навѣрное удаляется изъ тѣла черезъ кишки, превратившись въ нихъ въ сѣрнистый висмутъ.

§ 448. При разрушеніи органическихъ смѣсей хлорноватокислымъ кали и соляной кислотой, основная азотнокислая окись висмута, основная углекислая окись висмута, мелкораздробленный 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 кисель, 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 продѣлать 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 наклонность окисляться на воздухѣ; поэтому его слѣдуетъ отфильтровать, какъ можно скорѣе, въ присутствіи небольшаго количества сѣрнистаго водорода, затѣмъ промыть водою, насыщенною сѣрнистымъ водородомъ Съ іодистымъ каліемъ онъ даетъ передъ паяльной трубкой красный налетъ. Въ ѣдкомъ амміакѣ растворахъ амміячныхъ солей, сѣрнистомъ аммоніѣ 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 избыткѣ 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 кислотою.

2) Ѣдкія и углекислыя щелочи и углекислый баритъ даютъ бѣлые осадки гидрата окиси или основной углекислой соли. Углекислый амміякъ тоже даетъ осадокъ, но растворяетъ опять лишь слѣды его, если былъ употребленъ не въ слишкомъ большомъ избыткѣ (отличіе отъ мѣди). Ѣдкій амміякъ тоже осаждаетъ почти совершенно. Всѣ эти осадки *не*растворимы въ ѣдкомъ кали (отличіе отъ окиси свинца). При нагрѣваніи эти осадки желтѣютъ, образуя безводную окись висмута. При нагрѣваніи осажденнаго ѣдкимъ кали гидрата съ избыткомъ ѣдкаго кали, при точкѣ кипѣнія воды, гидратъ переходитъ медленно въ безводную окись.

3) Хромокислое кали даетъ желтый осадокъ, нерастворимый въ ѣдкомъ кали, но растворимый въ азотной кислотѣ (отличіе отъ свинца).

4) При накаливаніи на углѣ солей висмута съ содою въ возстановительномъ пламени паяльной трубки, онъ возстановляются въ бѣлый, ясно кристалличный, хрупкій металлическій шарикъ. Сѣрнистый висмутъ возстановляется въ металлъ синеродистымъ каліемъ (5 частей). Цинкъ выдѣляетъ висмутъ изъ растворовъ и притомъ раньше, чѣмъ мышьякъ. При испытаніи препаратовъ 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 свинкомъ, можно рекомендовать соляную кислоту. Съ другой стороны характеристичныя для висмута ниже описываемыя выдѣленія основной соли не получатся при разведеніи растворовъ азотнокислаго серебра и мѣди. Растворы хлористаго свинца и соляной кислоты выдѣляютъ при разведеніи, какъ выше сказано, кристаллическій хлористый свинецъ.

образованіе летучаго мышьяковистаго водорода; образованіе же плотнаго мышьяковистаго водорода происходитъ здѣсь въ значительной мѣрѣ. Висмутъ въ окислительномъ пламени даетъ желтый налетъ окиси висмута.

Слѣдующія реакціи менѣе характерны:

5) Кровяная соль даетъ бѣлый осадокъ.

6) Іодистый калій — желто-бурый осадокъ, который отъ прибавленія воды становится постепенно желто-краснымъ.

Соли висмута безцвѣтны, если ихъ кислоты не окрашены.

§ 451. *Отдѣленіе висмута* отъ мышьяка, сюрьмы, олова и золота производится обработкой сѣрнистыхъ соединеній сѣрнистымъ аммоніемъ, или нагрѣваніемъ этихъ соединеній съ содою и сѣрою; затѣмъ раствореніемъ сплава въ водѣ, при чемъ сѣрнистый висмутъ остается нерастворенным.

Отъ ртути висмутъ отдѣляется въ жару, въ которомъ она улетучивается; кромѣ того, сѣрнистыя соединенія обоихъ металловъ относятся различно къ азотной кислотѣ.

Для отдѣленія висмута отъ серебра и свинца (закиси ртути) можно воспользоваться различнымъ отношеніемъ ихъ хлористыхъ соединеній къ алкоголю. Для отдѣленія отъ мѣди важны различныя отношенія хлористыхъ соединеній обоихъ металловъ къ водѣ. При разведеніи водою раствора, содержащаго хлористыя соединенія обѣихъ солей, небольшое количество свободной кислоты и хлористаго натрія, основный хлористый висмутъ выпадаетъ въ видѣ бѣлаго осадка, мѣдь же остается въ растворѣ. Для качественнаго опредѣленія обоихъ можно воспользоваться также различнымъ отношеніемъ ихъ азотнокислыхъ солей къ углекислому амміяку. Если развести растворъ ихъ азотнокислой соли сейчасъ названнымъ реактивомъ въ избыткѣ, 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 амміяка въ избыткѣ бѣловатый осадокъ основной соли висмута, тогда какъ мѣдь остается въ растворѣ (за исключеніемъ весьма небольшаго 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 сѣрнокисломъ или солянокисломъ), который разводятъ водой, затѣмъ прибавляютъ къ нему неслишкомъ большой избытокъ углекислаго амміяка, нагрѣваютъ 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 (*сѣрнокислая 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, вполнѣ сходенъ съ цинкомъ, при описаніи котораго мы ближе разсмотримъ 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 водой основная соль кадмія не выдѣляется.

Вспышка съ азотнокислою солью дастъ остатокъ, въ которомъ

заключается или окись кадмія (растворимая въ соляной или азотной кислотахъ), или неразложившаяся азотнокислая окись его (растворимая въ водѣ). Слѣдуетъ избѣгать накаливанія органическихъ веществъ, содержащихъ кадмій, безъ примѣси окисляющихъ веществъ; такъ какъ возстановленный кадмій принадлежитъ къ легко летучимъ металламъ.

Мармэ [1]) 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 амміякѣ, ѣдкомъ кали, сѣрнистомъ аммоніи, сѣрнистыхъ щелочахъ* и *синеродистомъ каліи*. Онъ растворяется въ концентрированной соляной кислотѣ, азотной и кипящей разведенной сѣрной (1 : 5). Послѣднею особенностію можно воспользоваться, по Гоффманну [2]), для отдѣленія сѣрнистаго кадмія отъ сѣрнистой мѣди. Въ сплавѣ съ сѣрою и содою, охлажденномъ и обработанномъ водою, сѣрнистый кадмій остается нерастворенным (отличіе отъ мышьяка, сюрьмы, олова). Синеродистый калій не возстановляетъ при нагрѣваніи сѣрнистаго кадмія. Мармэ выдѣлилъ очень малыя 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) Ѣдкое кали и натръ осаждаютъ бѣлый гидратъ окиси кадмія, *нерастворимый* въ избыткѣ прилитаго вещества. Осажденію его препятствуетъ винокаменная кислота. При кипяченіи разведенныхъ растворовъ съ винокаменной кислотой и ѣдкимъ кали выдѣляется бѣлый гидратъ окиси кадмія. Это соединеніе превращается при накаливаніи въ бурую безводную окись.

2) Ѣдкій амміякъ даетъ бѣлый осадокъ, легко растворимый въ избыткѣ.

3) Углекислыя щелочи и углекислый баритъ осаждаютъ бѣлую основную углекислую соль, нерастворимую въ избыткѣ углекислой щелочи и углекислаго амміяка.

---

[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) Хромокислое 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 возстановительномъ пламени паяльной трубки. Цинкъ и магній выдѣляютъ кадмій изъ растворовъ. Мѣдь также осаждаетъ его (способъ Рейнша). Синезеленый налетъ растворяютъ, по Мармэ, въ концентрированной азотной кислотѣ, осаждаютъ сѣрнистымъ водородомъ сѣрнистую мѣдь, которая потомъ удаляется синеродистымъ каліемъ, и получаютъ нерастворимый въ жидкости желтый сѣрнистый кадмій. Кадмій легко летучъ (послѣ ртути самый летучій металлъ); его пары окисляются на воздухѣ въ бурую окись кадмія. При нагрѣваніи кадмія на углѣ въ окислительномъ пламени уголь скоро покрывается очень широкимъ бурымъ налетомъ, окаймленнымъ синей полосой (Pfauenschweifbeschlag).

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 сѣрной кислотой въ формѣ сѣрнистаго соединенія. Для отдѣленія его отъ мѣди, кромѣ уже сказаннаго, можно воспользоваться еще различіемъ реакцій ихъ сѣрнистыхъ соединеній при дѣйствіи разведенной сѣрной кислоты и синеродистаго калія. Для отдѣленія отъ окиси свинца и висмута пользуются различіемъ реакцій основныхъ углекислыхъ солей съ синеродистымъ

каліемъ[1]). Къ раствору упомянутой соли прибавляютъ сначала въ небольшомъ избыткѣ углекислый натръ, затѣмъ растворъ синеродистаго калія (въ которомъ не должно быть сѣрнистаго кали) и нагрѣваютъ его нѣкоторое время. Углекислая окись свинца и окись висмута остаются нерастворенными, кадмій же растворяется въ видѣ двуціанистаго кадмія. Если при этомъ находятся серебро и мѣдь, то они вмѣстѣ съ кадміемъ перешли бы въ растворъ въ видѣ двуціанистыхъ соединеній (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 амміяка и снова высушиваютъ. Затѣмъ сжигаютъ фильтру, ея золу помѣщаютъ вмѣстѣ съ основною углекислою окисью кадмія въ фарфоровый тигель, закрываютъ его и накаливаютъ. 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 *сѣрнокислымъ цинкомъ* (бѣлый купоросъ, zincum sulfuricum, vitriolum album) встрѣчались не особенно рѣдко. Для случайныхъ отравленій служили, кромѣ вышеупомянутой сѣрнокислой 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. *Фрезеніуса и Гайдлена* въ Annal. d. Chem. u. Pharm., т. 43, стр. 129.

масляная краска, *окись цинка* (цинковыя бѣлила, zincum oxydatum, flores zinci) и *основная углекислая окись цинка*. Слѣдуетъ также упомянуть о посудѣ изъ *металлическаго цинка*[1]), цинковой пыли въ металлургическихъ мастерскихъ и дождевой водѣ, сбѣгающей съ крышъ, покрытыхъ цинковыми листами[2]) Менѣе важны для насъ нѣкоторыя краски, содержащія окись цинка, напр., *римланская зелень*, затѣмъ, употребляемыя въ медицинѣ, *уксуснокислая* и валерьяновокислая окись цинка (zincum aceticum et valerianicum), *ціанистый цинкъ* и *желѣзоціанистый цинкъ* (хлорокись цинка, какъ зубная пломба), сплавы цинка — латунь, нѣйзильберъ 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 кадміевыя соли подобно мѣднымъ, кажется, довольно быстро дѣйствуютъ въ тѣлѣ, что проявляется въ измѣненіи бѣлковъ; образуются также, какъ отъ мѣди, трудно растворимыя цинковыя и кадміевыя соединенія. Либеркюнъ ближе изслѣдовалъ бѣлковое соединеніе цинка, содержавшее 4,7% окиси цинка. Есть вѣроятность, что эти соединенія постепенно разлагаются при прохожденіи чрезъ кишки и что какъ цинкъ, такъ и кадмій, воспринимаются 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. Подверженные дѣйствію атмосферы, цинковые листы очень быстро покрываются *сплошнымъ, 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 бо́льшей части его солей частію въ водѣ, частію въ слабокислыхъ и щелочныхъ жидкостяхъ и, наконецъ, малую наклонность 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 кадміевыхъ препаратовъ, особенно растворимыхъ, наступаетъ въ большинствѣ случаевъ очень быстро рвота, которою выводится бо́льшая часть яда; впослѣдствіи слѣдуютъ обыкновенно жидкія, часто кровавыя испражненія. При остромъ смертельномъ отравленіи цинкомъ или кадміемъ слизистая оболочка желудка находится обыкновенно въ воспалительномъ состояніи[1]) (gastritis). У работниковъ на фабрикахъ цинковыхъ бѣлилъ наблюдается иногда катарральное пораженіе кишечника, однако, часто безъ дурныхъ послѣдствій. Объ отравленіяхъ хлористымъ цинкомъ людей см. у Гензелля[2]). 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 ѣдкое дѣйствіе.

§ 463. Съ химической точки зрѣнія мы можемъ разсматривать цинкъ, какъ переходное звѣно къ другой группѣ элемен-

[1]) Объ измѣненіяхъ въ нѣкоторыхъ органахъ водмѣченныхъ *Михаэлисомъ* послѣ 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 *Брёнтона* въ Glasgow med. Journ., 1870, стр. 514 и Pharm. Journ. a Transact., т. 11, стр. 726 и 728.

товъ; такое воззрѣніе, 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 амміякомъ жидкости. Это свойство осаждаться сѣрнистымъ водородомъ изъ щелочныхъ растворовъ (сѣрнистый аммоній) цинкъ раздѣляетъ съ другими, за нимъ слѣдующими металлами и талліемъ.

§ 464. *Разрушеніе* хлорноватокислымъ кали и соляною кислотою 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 осадкѣ 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 осаждаемыя имъ вещества, фильтруютъ и къ фильтрату, а если сѣроводородъ не далъ осадка, то прямо къ жидкости прибавляютъ уксуснокислый натръ или амміякъ. 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 (безцвѣтнаго) 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 водой, такъ какъ иначе онъ легко окисляется на воздухѣ въ растворимую въ водѣ сѣрнокислую окись цинка.

Осажденіе сѣрнистаго цинка можно произвести еще и слѣдующимъ образомъ. Свободную соляную кислоту насыщаютъ ѣдкимъ амміякомъ (слѣдуетъ употребить небольшой избытокъ его) и прибавляютъ сѣрнистаго аммонія. Вмѣстѣ съ сѣрнистымъ цинкомъ осаждается при этихъ обстоятельствахъ и сѣрнистое желѣзо, а также, — если находились, — гидратъ окиси хрома, гидратъ аллюминія, сѣрнистый кобальтъ, сѣрнистый никкель и сѣрнистый марганецъ; такъ какъ почти никогда нельзя избѣжать присутствія желѣза, то осадокъ бо́льшею 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 амміякѣ умѣренно концентрированной уксусной кислотѣ и ѣдкомъ кали (отличіе отъ аллюминія, который, впрочемъ, растворимъ въ уксусной кислотѣ). Онъ трудно растворимъ въ соляной кислотѣ; въ азотной легко; въ умѣренно концентрированной теплой сѣрной — онъ растворяется при выдѣленіи сѣроводорода.

§ 466. Чтобы получить растворъ, въ которомъ бы можно было дальше опредѣлить 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 нейтрализована и чтобы только одна азотная кислота находилась въ свободномъ состояніи.

1) Ѣдкое кали, натръ и амміякъ 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 нагрѣваніи отфильтрованнаго и высушеннаго остатка онъ теряетъ свою углекислоту. Полученная окись цинка бѣлаго цвѣта, огнепостоянна 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 амміякъ, хотя и даетъ осадокъ, но осадокъ этотъ снова растворяется въ избыткѣ осадителя (отличіе отъ кадмія).

4) Кровяная соль даетъ бѣлый осадокъ желѣзоціанистаго цинка, нерастворимаго въ разведенныхъ кислотахъ. Этотъ осадокъ растворяется въ кипящемъ растворѣ ѣдкаго кали и выпадаетъ снова изъ *фильтрованнаго* раствора отъ соляной кислоты, прилитой до кислой реакціи. По »Правилам« слѣдуетъ солянокислый растворъ, въ которомъ опредѣляли металлы предъидущей группы, прямо изслѣдовать на цинкъ, прибавляя кровяной соли; полученный осадокъ отфильтровывается и подкисляется вновь соляною кислотою. Осажденный желѣзоціанистый 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 нагрѣваніи препаратовъ цинка съ содою на углѣ въ возстановительномъ пламени паяльной трубки, цинкъ возстановляется. Такъ какъ металлъ этотъ довольно легко летучъ, то онъ улетучивается бо́льшею 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 вспышкою съ азотнокислыми 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 помощію 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 дѣйствію 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 вспышки 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 бѣлилъ. Такимъ-же способомъ цинкъ можно опредѣлять и въ хлѣбѣ.

§ 468. При открытіи цинка въ судебномъ изслѣдованіи, кромѣ желѣзоціанистаго цинка, можно представить еще и часть сѣрнистаго цинка, какъ *corpus delicti*.

§ 469. Коль скоро открытъ былъ 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 трупахъ* онъ открывается спустя долгое время. При его открытіи въ нихъ слѣдуетъ рѣшить вопросъ, не введенъ ли онъ въ видѣ рвотнаго средства или не происходитъ ли онъ отъ окраски

[1]) *Браунъ* въ Chem. Centralblatt, 1854, стр. 173.

гроба 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 соединеній:

Металлическій цинкъ голубовато-бѣлаго цвѣта, сильно металлическаго блеска, листовато-кристалличенъ и при обыкновенной температурѣ хрупокъ. Его удѣльный вѣсъ равенъ 7,03 — 7,2; точка кипѣнія 420° Ц., при болѣе высокой температурѣ онъ улетучивается. На воздухѣ онъ сгораетъ голубовато-бѣлымъ пламенемъ въ окись цинка. Въ сухомъ воздухѣ онъ почти не измѣняется; 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, разъѣденный 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 они, 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, выдѣляя гидратъ окиси цинка. *Окись цинка* (цинковый цвѣтъ, цинковыя бѣлила) бѣлаго или желтоватаго цвѣта, большею частію аморфна; объ ея отношеніи къ теплу было говорено уже раньше [1]). Въ водѣ растворимы только слѣды ея, но образуютъ съ нею гидратъ. Въ кислотахъ, ѣдкихъ щелочахъ, ѣдкомъ амміякѣ и углекисломъ амміякѣ 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 шпатъ и галмей), *среднія фосфорнокислая* и *щавелѣвокислая соли* трудно или вовсе нерастворимы въ водѣ. Углекислыя 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. Послѣдняя соль кристаллизуется обыкновенно съ 7 частями воды прямыми четырехсторонними призмами двухъ и одноосной системы и часто употребляются въ техникѣ 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 кислой реакціи и только отчасти разлагаются сѣроводородомъ. Въ безводномъ алкоголѣ она почти нерастворима; при нагрѣваніи теряетъ кристаллизаціонную воду и впослѣдствіи разлагается сама на остающуюся окись цинка и улетучивающіеся сѣрнистую кислоту и кислородъ.

Уксуснокислая окись цинка также растворима въ водѣ, кристаллизуется большею частію чешуйчатыми кристалликами съ жирнымъ блескомъ *Валерьяновокислый цинкъ* также кристаллизуется чешуйками съ подобнымъ блескомъ и распространяетъ, при храненіи на воздухѣ, запахъ валерьяновой кислоты.

Хлористый и іодистый цинкъ представляютъ безцвѣтныя соли; послѣдняя легко разлагается при продолжительномъ храненіи, почему и окрашивается въ бурый цвѣтъ отъ выдѣлившагося іода. Обѣ растворимы очень легко въ водѣ и причисляются къ самымъ гигроскопичнымъ 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 нагрѣваніи прямо на огнѣ и при попыткѣ получить остатокъ въ безводномъ состояніи. Часть галоиднаго соединенія переходитъ въ окись цинка, которая соединяется съ своей стороны съ неразложенною частію въ хлороксь или іодоксь цинка. При болѣе сильномъ нагрѣваніи послѣднія соединенія теряютъ часть хлористаго или іодистаго цинка, улетучивающагося при этомъ и оставляютъ преимущественно только окись цинка. При смѣшеніи сиропообразнаго раствора хлористаго цинка съ окисью цинка наблюдается очень скоро застываніе массы отъ образованія хлороксиси, почти нерастворимой въ водѣ. Такія хлороксиси 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 синій цвѣтъ.

§ 471. Для *количественнаго опредѣленія цинка* лучше всего осаждать 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 магнезіи послѣдняя легко выдѣлилась бы сѣроводородомъ, то слѣдуетъ позаботиться, чтобы въ жидкости, въ которой осаждается сѣрнистый цинкъ, находились значительныя количества хлористаго аммонія, препятствующія осажденію магнія.

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 пріемами, описанными при кадміѣ (§ 460). Осадокъ, какъ уже упомянуто при

[1]) Способность окиси цинка окрашиваться въ жару и обезцвѣчиваться при охлажденіи раздѣляетъ она съ окисью недавно открытаго индія. Это явленіе у послѣдняго выступаетъ еще рѣзче.

[1]) Надо прибавить, что не слѣдуетъ понапрасну долго накаливать, такъ какъ иначе неизбѣжна небольшая потеря.

кадмій, превращается впослѣдствіи 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 амміячныя соли. Въ случаѣ ихъ содержанія, должно прибавить избытокъ углекислаго натра и уже съ нимъ выпарить до-суха, чтобы такимъ образомъ улетучить амміякъ въ видѣ углекислаго аммонія. Впрочемъ, въ присутствіи амміячныхъ 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 аллюминія.

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 особенно 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 техникѣ, слѣдуетъ замѣтить особенно о сплавахъ его съ мѣдью и цинкомъ (нѣйзильберъ, аргентанъ и проч.). Вопросъ, насколько можно ожидать дурныхъ вліяній отъ употребленія посуды изъ ихъ сплавовъ, еще недостаточно обсужденъ [1]).

Кобальтъ употребляется преимущественно для приготовленія нѣкоторыхъ веществъ, идущихъ на краски, къ которымъ принадлежитъ уже упомянутая при цинкѣ Риманновская зелень; въ особенности же слѣдуетъ упомянуть о препаратахъ, извѣстныхъ подъ именемъ *цаффера* (закись съ окисью кобальта) и *смальты* (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 286.

Кромѣ того, слѣдуетъ вкратцѣ упомянуть объ употребленіи нѣкоторыхъ солей закиси кобальта (азотнокислой) для *симпатическихъ чернилъ*.

§ 473. О *дѣйствіи* на организмъ препаратовъ никкеля и кобальта, насколько они растворимы, мало извѣстно; немногія имѣющіяся свѣденія можно прочесть въ »Токсикологіи« Орфилы и въ »Ученіи объ ядахъ« Гассельта [1]).

§ 474. Для *отдѣленія никкеля и кобальта отъ органическихъ веществъ* можетъ быть вообще примѣнено все упомянутое по этому поводу въ цинкѣ, съ тою только разницею, что эти два металла 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 свободной 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 темнобурымъ 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. Никкель 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 обработывать уксусной кислотой, то они не растворяются, какъ и цинкъ. Примѣсь къ сѣрнистому цинку одного изъ ихъ сѣрнистыхъ соединеній узнается при этихъ обстоятельствахъ по тому, что осадокъ 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.

амміяка, сѣрнистаго аммонія и сѣрнистыхъ щелочей эти осадки нерастворимы; но они растворяются въ концентрированной соляной и азотной кислотахъ, умѣренно разведенной сѣрной и въ растворѣ синеродистаго калія.

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) Ѣдкія щелочи даютъ бѣлый гидратъ закиси, растворимый въ амміякѣ съ синимъ цвѣтомъ (подобнымъ мѣдному), но выдѣляющійся снова отъ примѣси большаго количества ѣдкаго натра (кобальтъ не выдѣляется изъ такого амміячнаго раствора).

2) Ѣдкій и углекислый амміякъ 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 ѣдкомъ и углекисломъ амміякѣ.

4) Желтая кровяная соль даетъ свѣтлозеленый осадокъ.

5) Синеродистый калій осаждаетъ 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 каліѣ съ примѣсью ѣдкаго кали никкель осаждается пропусканіемъ въ растворъ хлора (кобальтъ не осаждается).

6) Щавелевая кислота медленно осаждаетъ зеленую щавелевокислую соль никкеля, трудно растворимую въ избыткѣ ея, но легко растворимую въ ѣдкомъ амміякѣ. При стояніи на воздухѣ соль эта выдѣляется снова (кобальтъ не выдѣляется при этихъ обстоятельствахъ или, по крайней мѣрѣ, очень медленно).

7) Хлорноватистокислый натръ осаждаетъ изъ среднихъ растворовъ черно-синій гидратъ окиси. (Въ присутствіи углекислаго барита онъ осаждается только постепенно—отличіе отъ ко-

бальта). Этотъ гидратъ растворимъ въ уксусной кислотѣ, разведенной азотной и ѣдкомъ амміякѣ. 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 нейтрализованія водою.

8) Въ очень разведенныхъ растворахъ солей никкеля каліумъ-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 окислительномъ пламени красноватымъ цвѣтомъ. Олово обезцвѣчиваетъ стеклышко. Съ содою на углѣ никкель возстановляется въ бѣлый магнитный металлическій порошокъ.

10) Амміячный растворъ сѣрнокислой закиси никкеля, подвергнутый электролитическому опыту, описанному при мѣди (§ 435), даетъ, подобно мѣди, полное выдѣленіе никкеля (см. Джиббзъ, l. c.).

В. Кобальтъ.

1) Ѣдкія щелочи даютъ синій осадокъ, скоро зеленѣющій, а, наконецъ, становящійся сине-зеленымъ. Осадокъ растворимъ въ ѣдкомъ амміякѣ, присутствіе котораго или солей его препятствуетъ осажденію кобальта.

2) Ѣдкій амміякъ даетъ синій, потомъ зеленѣющій осадокъ. Осадокъ этотъ растворяется въ избыткѣ амміяка сначала буроватымъ цвѣтомъ, затѣмъ растворъ темнѣетъ и, наконецъ, становится на воздухѣ красиваго краснаго цвѣта. Ѣдкій натръ въ послѣднемъ растворѣ не даетъ осадка. Хлористый аммоній препятствуетъ первоначальному осажденію амміякомъ.

3) Углекислыя щелочи осаждаютъ основную соль кобальта краснаго цвѣта персиковыхъ цвѣтовъ.

4) Углекислый амміякъ производитъ туже реакцію, но прилитый въ избыткѣ дастъ 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 соединеній, 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 фосфорнокислаго 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 амміячныхъ 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 нѣкоторыя изъ солей его, напр., *желѣзный купоросъ*, считаются публикою болѣе ядовитыми, чѣмъ онѣ суть на самомъ дѣлѣ. Но случаи смертельнаго исхода отъ такихъ намѣренныхъ 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, зависитъ 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 желѣзный купоросъ содержитъ значительное количество сѣрнокислыхъ окисей цинка мѣди и свинца и даже соединенія мышьяка.

нѣкоторыхъ мѣстахъ недобросовѣстные фабриканты для предохраненія товара отъ плѣсени прибавляютъ къ нему сулему.

§ 480. Въ до сихъ поръ наблюдавшихся отравленіяхъ желѣзомъ для этого служили слѣдующія растворимыя соли: *сѣрнокислая 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 употребляются, какъ противоядія) или *металлическимъ желѣзомъ*. Кажется, что поступленіе послѣдняго въ кровообращеніе очень ограничено, и даже, что большинство растворимыхъ соединеній его переходитъ скоро въ нерастворимыя и что только относительно малая часть ихъ поступаетъ въ кровь. Однако, не слѣдуетъ умалять поступленіе ихъ въ кровь. Если замѣчается, что гораздо бо́льшая часть введеннаго желѣза выносится 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 соотвѣтственныя 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.

лъза, на *сѣрнокислую* и *азотнокислую соли*, употребляемыя особенно въ красильняхъ и ситце-набивныхъ 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 испражненіями. 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 объэктѣ желѣзо находится въ бо́льшемъ количествѣ, чѣмъ оно встрѣчается въ нормальномъ состояніи. Представить 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 мочею выносится только очень незначительное количество его, то поэтому, при подозрѣваемомъ отравленіи желѣзомъ нельзя многаго 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 бо́льшемъ, чѣмъ обыкновенно, оно всё-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 испражненія 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 удается обработкой хлорноватокислымъ кали, при которой большинство желѣзныхъ препаратовъ и, навѣрное, въ бо́льшемъ 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 амміячныхъ солей и хлоридовъ можетъ желѣзо улетучиваться при сжиганіи органическихъ веществъ. Вообще слѣдуетъ совѣтовать отъискивать желѣзо въ золѣ при опредѣленіи большинства веществъ.

Послѣ разрушенія органическихъ тѣлъ хлорноватокислымъ кали съ соляной кислотой или вспышкою 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, бо́льшая 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, никкелемъ и примѣсями къ сѣрнистому цинку.

Изъ амміячныхъ растворовъ сѣрнистый водородъ (а изъ среднихъ сѣрнистый аммоній) осаждаетъ все желѣзо въ видѣ зеленочернаго сѣрнистаго соединенія. Осадокъ окисляется очень легко на воздухѣ, а потому его слѣдуетъ отфильтровать возможно скорѣе и безъ доступа воздуха промыть кипяченой водою, сначала содержащей немного сѣрнистаго аммонія, а потомъ чистой.

§ 485. Сѣрнистое желѣзо перастворимо въ сѣрнистомъ аммоніѣ, ѣдкомъ амміякѣ 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. *Больше-приготовленный растворъ* (несодержащій воздуха и еще неокислившійся) содержитъ безцвѣтную соль закиси желѣза и даетъ слѣдующія реакціи:

1) Ѣдкія 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. Ѣдкій амміякъ 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 турнбуллевой сини.

4) Дубильная кислота, послѣ происшедшаго окисленія нѣкоторой части, окрашиваетъ синимъ, даже сине-чернымъ цвѣтомъ.

5) Хлористое золото возстановляется уже на холодѣ въ металлическое золото. Изъ азотнокислой окиси серебра точно также выдѣляется металлъ. Растворъ марганцевокислаго кали возстановляется и обезцвѣчивается солями закиси желѣза (растворы солей желѣза слѣдуетъ подкислять сѣрной кислотой).

Соли закиси желѣза безцвѣтны или (если подмѣшаны хотя бы лишь очень малыя количества солей окиси) зеленоваты, предполагая, что кислота не обусловливаетъ какаго-нибудь другого окрашиванія. При кипяченіи ихъ растворовъ съ избыткомъ соляной кислоты и хлорноватокислымъ кали или съ царской водкой, а также при пропусканіи хлора онѣ переходятъ въ соли окиси желѣза. Окрашиваніе 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 меконовокислыя 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) Ѣдкія щелочи и амміякъ, углекислыя щелочи и амміякъ, 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 амміякомъ.

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 винокаменнокисломъ аммiякѣ.

4) Красная кровяная соль [1]) окрашиваетъ растворъ бурымъ цвѣтомъ, но не даетъ въ началѣ осадка.

5) Роданистый калiй окрашиваетъ растворъ въ присутствiи свободной соляной кислоты кровяно краснымъ цвѣтомъ; жидкость обезцвѣчивается ѣдкимъ кали, по наступленiи щелочной реакцiи. Соляная кислота возстановляетъ опять красное окрашиванiе, щавелевая кислота мѣшаетъ реакцiи роданистаго калiя. При взбалтыванiи съ эѳиромъ, краснобурое вещество переходитъ въ послѣдній, и потому чрезвычайно малыя количества, исчезающiя въ большой массѣ жидкости, могутъ быть сдѣланы видимыми.

6) Растворы, содержащiе немного свободной соляной кислоты, также окрашиваются отъ уксуснокислаго кали или амміяка красно-бурымъ цвѣтомъ, но менѣе рѣзко. Эти уксуснокислые растворы, особенно если они разведены, выдѣляютъ при кипяченiи гидратъ окиси желѣза. Растворъ меконовокислой окиси желѣза, какъ было уже упомянуто, также кровяно-краснаго цвѣта. Отъ салициловой кислоты получается фiолетовое окрашиванiе.

7) Дубильная кислота производитъ въ среднихъ или слабокислыхъ растворахъ извѣстное чернильное окрашиванiе, исчезающее отъ прибавленiя 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 возстановительномъ пламени бутылочно-зеленымъ цвѣтомъ, а въ окислительномъ—желтымъ, даже желтовато-краснымъ; послѣднее окрашиванiе пропадаетъ совсѣмъ или отчасти при охлажденiи.

Возстановляющiя вещества, напр., цинкъ въ слабоподкисленномъ растворѣ потомъ сѣрнистая кислота (см. выше) возстановляютъ 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 стоявшiй растворъ даетъ обыкновенно зелено-синiй осадокъ.

медицинѣ оно употребляется въ видѣ мелкаго порошка (pulvis ferri, limatura martis) или въ формѣ ferrum hydrogenio reductum. Послѣднее представляетъ мелкiй, бархатисточерный порошокъ безъ металлическаго цвѣта. Оба притягиваются магнитомъ; при нагрѣванiи на воздухѣ они сгораютъ въ окись съ закисью. Въ разведенныхъ кислотахъ, даже органическихъ, они легко растворяются; даже вода, содержащая углекислоту, растворяетъ желѣзо. Ѣдкiй амміякъ дѣйствуетъ быстро, образуя въ началѣ, вѣроятно, растворимое соединенiе закиси, которое поглощаетъ впослѣдствiи кислородъ и образуетъ нерастворимый гидратъ окиси, осаждающiйся при этомъ.

Закись желѣза очень непостоянна. *Ferrum oxydulatum nigrum* прежнихъ формакопей состоитъ главнымъ образомъ изъ закиси съ окисью желѣза.

Изъ солей закиси желѣза, употребляемыхъ въ медицинѣ, я назову *основную углекислую соль* (употребляемая, какъ ferrum carbonicum saccharatum или, какъ составная часть пилюль Валле). Эта соль въ томъ видѣ, какъ она употребляется, содержитъ въ бо́льшемъ или меньшемъ количествѣ окись.

Сѣрнокислая закись желѣза (желѣзный или зеленый купоросъ, ferrum sulfuricum) кристаллизуется зелеными моноклиноэдрическими кристаллами съ 7 частями кристаллизацiонной воды. Она легко растворяется въ водѣ (приблизительно въ 1½ частяхъ холодной воды); вывѣтривается на воздухѣ, легко окисляется, особенно въ водномъ растворѣ, и при нагрѣванiи отдаетъ сначала воду, потомъ сѣрнистую и сѣрную кислоты, оставляя, наконецъ, окись желѣза (caput mortuum).

Однохлористое желѣзо (ferrum chloratum или muriaticum oxydulatum) есть безцвѣтная легко растворимая соль, наклонная съ окисленiемъ становиться зеленою, а потомъ бурою. Особенно въ водномъ растворѣ она очень плохо сохраняется. Эта соль входитъ въ составъ spiritu sulfurico-aetherei martis (tinctura tonico nervina Bestuscheffi), а также въ видѣ tinctura ferri chlorati (съ винным спиртомъ и mel despumatum).

Окись желѣза красно-бураго цвѣта употреблялась прежде иногда, какъ лѣкарство, но такъ какъ она совершенно нерастворима въ разведенныхъ кислотахъ, то ее оставили, какъ недѣйствующую. *Бурый гидратъ окиси* (ferrum oxydatum hydricum, его прежде называли ошибочно ferrum carbonicum) бураго цвѣта, аморфенъ и въ такомъ случаѣ легко растворимъ въ разведенныхъ кислотахъ, или кристалличенъ и тогда трудно растворимъ. Съ углекислымъ натромъ онъ сплавляется въ оливковозеленую массу, изъ которой выдѣляется водою. Его нейтральная *сѣрнокислая соль* (имѣется готовою въ аптекахъ для приготовленiя antidoti Fuchsi) нерастворима въ водѣ. Его пирофосфорная и фосфорная соли нерастворимы въ водѣ, но растворимы въ соляной кислотѣ. Здѣсь я еще укажу на нѣкоторыя употребляемыя въ медицинѣ, простыя и двойныя соли окиси желѣза съ винокаменной или лимонной кислотой (*ferrokali tartaricum, tartarus ferratus — ferrum citricum ammoniatum* и проч.). Реакцiя желѣза въ нихъ затемняется присутствiемъ данной кислоты. Поэтому для производства реакцiй слѣдуетъ предварительно разрушить органическое вещество сжиганiемъ. О наклонности *уксуснокислой закиси желѣза* (liquor ferri acetici и tinctura martis Klaprothi) распадаться при нагрѣванiи его растворовъ было уже выше указано. Замѣчательныя свойства имѣютъ употребляемые теперь въ медицинѣ коллоидные виды окиси желѣза и сахарной окиси желѣза. Реакцiи на обыкновенную окись желѣза наступаютъ

у нихъ медленно или вовсе не наступаютъ. Только при нагрѣваніи раствора съ соляной кислотой пропадаетъ эта особенность.

Полуторохлористое желѣзо представляетъ въ видѣ ferrum sesquichloratum sublimatum кристаллическіе листочки съ металлическимъ блескомъ; содержа воду, оно представляется желтымъ, даже желто-бурымъ, лучистокристалличнымъ. Полуторохлористое желѣзо растворяется очень легко въ водѣ (если не подмѣшанъ къ нему трудно растворимый оксихлоридъ)—liquor ferri sesquichlorati, oleum martis), а также и въ винномъ спиртѣ (tinctura ferri sesquichlorati). Растворы бураго цвѣта, а при разведеніи желтаго. Съ хлористымъ аммоніемъ оно даетъ желтую, кристалличную двойную соль (*ferro-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 приготовляютъ себѣ растворъ, въ которомъ бы не было металловъ, осаждаемыхъ ѣдкимъ амміякомъ, 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 амміяка до небольшаго 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 впослѣдствіи 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, никкеля, кобальта и закись марганца не выпадаютъ вмѣстѣ; ихъ можно открыть и опредѣлить въ фильтратѣ. Вмѣстѣ съ желѣзомъ могли бы перейти окись аллюминія и фосфорная кислота; послѣдняя въ такихъ опытахъ рѣдко отсутствуетъ вполнѣ. 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 аллюминія, 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

переходитъ въ растворъ, отфильтровываютъ, фильтру сжигаютъ и накаливаютъ 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 титрованнаго 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 Фрезеніуса.

Марганецъ.

§ 488. О дѣйствіи марганца или, по крайней мѣрѣ, соединеній его низшихъ 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 техникѣ и медицинѣ 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 наклонностію возстановляться и окислять другія вещества насчетъ освобождаемаго ею кислорода.

§ 489. Марганецъ можетъ также считатся *постоянною составною частію животнаго организма* (объ этомъ см. у Горупъ-Безанеца 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. Объ *отдѣленіи марганца* можно сказать тоже самое, что̀ и объ 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 наклоненъ 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 кипящего раствора, содержащаго много нашатыря, осаждаютъ гидратъ окиси желѣза прибавленіемъ незначительнаго избытка амміяка, 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 опредѣлять въ золѣ марганецъ, сплавляя въ серебренномъ 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 небольшаго 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 соединеній, избытокъ перекиси свинца даетъ кислородъ для образованія марганцовой кислоты, которую легко узнать по красивому красно-фіолетовому цвѣту, пріобрѣтаемому жидкостію. Растворъ полученный изъ сѣрнистаго марганца помощію

[1]) Стеклянныхъ и фарфоровыхъ сосудовъ должно избѣгать, такъ какъ они по бо̀льшей 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 (вслѣдствіе окисленія). Амміякъ осаждаетъ неполнѣ, 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 *сѣрнокислая* и *солянокислая соли*.

§ 492. *Окись марганца* представляетъ весьма слабое основаніе, и соли ея легко возстановляются. Ѣдкое кали осаждаетъ ее изъ растворовъ солей въ видѣ бураго осадка. Растворы солей по бо̀льшей части имѣютъ явственный красный цвѣтъ. Ни одно изъ соединеній 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 Глазговѣ, о которомъ разсказываетъ Кристисонъ (l. c.), дѣйствительно отъ этого вещества. A priori надо полагать, что это трудно растворимое соединеніе не подвергается въ организмѣ

[1]) За неимѣніемъ перекиси свинца можно употреблять сурикъ, но при этомъ необходимо помнить, что жидкость, послѣ того какъ осядетъ 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. Окрашиваніе это объясняется присутствіемъ перекиси марганца, образовавшейся вслѣдствіе возстановленія. Изъ соединеній марганцовой кислоты самое важное, это—*калійная соль*.

§ 493. *О количественномъ опредѣленіи марганца* см. у Фрезеніуса: Anleitung zur quant. Analyse.

При отсутствіи кобальта, никелля и цинка весьма удобно опредѣлять марганецъ въ фильтратѣ, изъ котораго окись желѣза осаждена амміякомъ въ присутствіи избытка нашатыря. Фильтратъ этотъ при прибавленіи сѣрнистаго аммонія даетъ описанный уже осадокъ сѣрнистаго марганца (магнезія 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 кадміѣ, затѣмъ полученную углекислую закись марганца хорошо промыть и сильно прокалить, то останется закись съ окисью марганца. Послѣдняя на 100 чч. содержитъ 72,05 чч. марганца.

Хромъ.

§ 494. Изъ соединеній этого элемента мы здѣсь должны обратить вниманіе только на *хромовую кислоту* и ея соли; однако, до сихъ поръ отравленія даже и этими соединеніями наблюдаемы были нечасто [1]). Въ техникѣ до настоящаго времени употребляютъ преимущественно *двухромокислое и нейтральное хромокислое кали*, *хромокислые известь и баритъ*, *нейтральную и основную хромокислую окись свинца* (см. свинецъ) и амміячный растворъ *хромокислой окиси мьди*.

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 калійная 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 соединеній. Цвѣтъ этотъ можетъ служить даже указаніемъ при химическомъ изслѣдованіи въ томъ случаѣ, когда химику доставляются объэкты, къ которымъ соединенія эти подмѣшаны были съ упомянутою цѣлію, 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 соединеній 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. 156.—Впрочемъ, см. также *Гуземанна*, 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 мочею. 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 объэкта 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 начала выдѣлить эти соединенія, можно посовѣтовать 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 объэкта хромокислыя соединенія и, въ большинствѣ случаевъ, также соли окиси хрома переходятъ въ нерастворимую хромовую окись.

§ 497. Въ жидкости, содержащей хлористый хромъ, сѣроводородъ 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 осаждаетъ сѣро-голубой *гидратъ окиси*. Послѣдній 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 амміякѣ — растворъ красноватаго цвѣта). Изъ подобныхъ растворовъ гидратъ окиси хрома при нагрѣваніи 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 превращается въ красное кристаллическое. Особенно быстро совершается переходъ въ красное видоизмѣненіе при растворенiи азотнокислой окиси хрома.

§ 498. Растворы окиси хрома даютъ:

1) Съ ѣдкими или углекислыми щелочами—сѣро-зеленые осадки гидрата окиси или основной углекислой соли, которые растворяются въ избыткѣ реактива, а изъ раствора снова выдѣляются кипяченіемъ. Виннокаменная кислота препятствуетъ этому осажденію. Амміякъ также даетъ осадокъ, который отчасти растворяется въ избыткѣ реактива, но и этотъ растворъ при нагрѣваніи снова выдѣляетъ гидратъ окиси хрома. Углекислымъ баритомъ гидратъ окиси хрома осаждается вполнѣ.

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 нагрѣваемъ 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 объэкта изслѣдованія хромовую кислоту или ея соли, то онѣ могутъ быть узнаны слѣдующимъ образомъ:

1) При нагрѣваніи 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 водой, 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 хромокислой окиси свинца растворимъ въ ѣдкомъ кали. Если хромокислую окись свинца сначала растворить настаиваніемъ съ калійнымъ щелокомъ, то при нейтрализаціи этого раствора уксусной кислотой она выдѣляется снова. Въ нейтральныхъ растворахъ хлористый барій также образуетъ *свѣтложелтый* осадокъ хромокислаго барита, азотнокислая же окись серебра даетъ краснобурый осадокъ хромокислой окиси серебра, растворимый въ азотной кислотѣ, а также въ амміякѣ. 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 эѳиромъ это синее вещество переходитъ въ послѣдній. Реакція получается также при обработкѣ раствора хромовой кислоты эѳирнымъ растворомъ перекиси водорода.

§ 499. Хромовая кислота кристаллизуется въ красивыхъ красныхъ иглахъ, которыя гигроскопичны и очень легко растворимы въ водѣ. Концентрированные растворы имѣютъ цвѣтъ краснобурый, а разведенные желтый. Растворенная хромовая кислота возстановляется очень многими веществами въ зеленую окись; подобное же возстановленіе происходитъ и при нагрѣваніи до температуры около 250°. Соли ея имѣютъ желтый, красный или оранжевый цвѣта; часто нейтральныя соли являются желтыми, а кислыя—оранжевыми.

Нейтральная соль калія (kali chromicum flavum) кристаллизуется въ ромбической системѣ и изоморфна съ сѣрнокислымъ кали. Она имѣетъ лимонно-желтый цвѣтъ, который при нагрѣваніи 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. *Двухромокислое кали* (kali bichromicum) кристаллизуется въ безводныхъ оранжевыхъ триклиноэдрическихъ табличкахъ, въ водѣ растворяется труднѣе нейтральной соли (въ 9 –10 чч. холодной воды). Водный растворъ отъ прибавленія основаній становится желтымъ (нейтральная соль). При возвышенной температурѣ плавится, сначала не разлагаясь. При болѣе высокой температурѣ отдаетъ кислородъ, причемъ остается смѣсь окиси съ нейтральною солью.

Нейтральная хромокислая окись свинца (хромовая желтая краска) имѣетъ красивый желтый цвѣтъ, въ водѣ нерастворима, а въ ѣдкомъ кали, какъ уже сказано, растворяется при кипяченіи. При нагрѣваніи 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 сѣрнокислую окись свинца.

Основныя 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 калійномъ щелокѣ. Подъ микроскопомъ онѣ являются кристаллическими. Съ алкоголемъ и соляной кислотой даютъ такую-же реакцію, какъ и хромовая желтая краска. Послѣдняя, смѣшанная съ берлинской лазурью, продается иногда подъ названіемъ хромовой зелени или зеленаго ультрамарина.

Если желаютъ изслѣдовать *масло*, чтобы узнать, не окрашено ли оно хромовой желтой краской, то должно помнить, что при обработкѣ эѳиромъ краска эта остается нерастворенною.

Какъ *corpus delicti*, должно представить, если можно, порцію свинцоваго осадка хромовой кислоты и часть окиси хрома.

§ 500. О *количественномъ опредѣленіи хрома* см. у Фрезеніуса 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 прокаливаютъ. 100 чч. остающейся безводной окиси хрома содержатъ 68,62% хрома.

§ 501. *Соединенія урана* до сихъ поръ не были причиною отравленія. Нѣкоторыя изъ нихъ съ недавняго времени получили примѣненіе въ техникѣ (въ стекляной фабрикаціи — урановая желтая краска и закись съ окисью урана, въ фотографіи—азотнокислая окись урана). Лёконтъ сдѣлалъ надъ животными нѣсколько опытовъ съ хлористымъ ураномъ (соль закиси) и азотнокислою окисью урана, при чемъ оказалось, что послѣдняя въ особенности можетъ быть названа раздражающимъ ядомъ [1]).

Соединенія закиси урана весьма непостоянны и имѣютъ наклонность къ окисленію; соединенія окиси имѣютъ по бо́льшей части желтый или зеленоватый цвѣтъ; часто они флуоресцируютъ зеленымъ цвѣтомъ. Соединенія, растворимыя въ водѣ (азотнокислая, солянокислая и уксуснокислая соли), даютъ съ гидратами кали и натра, а также съ углекислыми солями этихъ основаній желтые осадки. Углекислый баритъ и углекислая окись свинца также даютъ желтые осадки. Углекислый амміякъ даетъ осадокъ, растворимый въ избыткѣ реактива. При нагрѣваніи выдѣляется изъ раствора желтый осадокъ. Различное отношеніе къ

[1]) Gazette médicale, 1854.

углекислому аммиаку дѣлаетъ возможнымъ отдѣленіе отъ окиси желѣза. Щавелевая кислота и фосфорно-кислый натръ даютъ желтые осадки. Желѣзисто-ціанистый калій даетъ краснобурый осадокъ, а настой чернильныхъ орѣшковъ—темнобурый, роданистый же калій не даетъ никакого осадка.

Сѣроводородъ 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., *сѣрнокислый глинозёмъ* и *двойныя его соединенія* (особенно калійные и амміячные квасцы), равно какъ *уксуснокислый глинозёмъ* и *хлористый алюминій*, употребляются въ техникѣ чрезвычайно часто. Фактъ этотъ достаточно объясняется сильно вяжущимъ вкусомъ растворимыхъ соединеній, о которыхъ здѣсь преимущественно идетъ рѣчь, далѣе, тѣмъ обстоятельствомъ, что, при внутреннемъ употребленіи большихъ количествъ растворимыхъ соединеній глинозёма, вскорѣ въ большинствѣ случаевъ наступаетъ рвота и что болѣе значительныя разстройства могутъ быть вызваны только относительно большими количествами.

§ 503. *Дѣйствіе* растворимыхъ соединеній глинозёма основано, по видимому, на ихъ сродствѣ къ бѣлкамъ, съ которыми они легко образуютъ соединенія, нерастворимыя въ водѣ, но растворимыя въ избыткѣ бѣлка и соли глинозёма [2]). Воспалительныя явленія, которыя могутъ быть вызваны въ желудкѣ солями глинозёма, достигаютъ иногда, по видимому, до степени

[1]) См. *Ремеле* въ Chem. Centralbl., Jahrg. 11, № 39 и 40.

[2]) Я не могу согласиться съ Тардьё, который все дѣйствіе квасцевъ приписываетъ содержащейся въ нихъ сѣрной кислотѣ.

gastroenteritidis. Продолжительное употребленіе небольшихъ количествъ этихъ соединеній производитъ, 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 кислотой* на смѣсь соединеній глинозёма съ органическими веществами алюминій получается въ растворѣ въ видѣ хлористаго соединенія. При этомъ совершенно недѣйствительный 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 амміякомъ, сѣрнистый аммоній осаждаетъ *бѣлый гидратъ глинозёма*, который *растворимъ въ калійномъ щелокѣ* и помощію послѣдняго можетъ быть отдѣленъ отъ примѣшанныхъ къ нему сѣрнистыхъ соединеній марганца и желѣза. Кромѣ того, гидратъ глинозёма растворимъ въ разведенной сѣрной кислотѣ, далѣе, въ соляной и азотной кислотахъ и нерастворимъ въ амміякѣ.

§ 506. Способу разрушенія помощію хлорноватокислаго кали и пр. при изслѣдованіи на глинозёмъ должно всегда предпочитать способъ сжиганія, если только нѣтъ большаго количества нашатыря (потому, что тогда ускользнулъ 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 амміякомъ по способу, изложенному въ главѣ о желѣзѣ Отдѣленіе отъ осажденной въ тоже 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 переходитъ въ растворъ, но не препятствуетъ нижеслѣдующимъ реакціямъ. Изъ раствора сплава выдѣляется при нейтрализаціи соляной кислотой бѣлый гидратъ глинозёма (который иногда можетъ содержать фосфорную кислоту), легко растворимый въ избыткѣ соляной кислоты. Этотъ растворъ, а равно и жидкости, полученные растворѐніемъ гидрата глинозёма въ соляной, азотной или сѣрной кислотахъ, должны давать слѣдующія *реакціи*:

1) Съ щелочами образуются бѣлые осадки, легко растворимые въ избыткѣ реактива (отличіе отъ окиси желѣза). При кипяченіи щелочныхъ растворовъ съ избыткомъ хлористаго аммонія образуется бѣлый осадокъ гидрата глинозёма (отличіе отъ цинка).

2) Ѣдкій и углекислый амміякъ, сѣрнистый аммоній и углекислыя щелочи должны давать бѣлый осадокъ гидрата глинозёма [1]), нерастворимый въ избыткѣ реактива, но растворимый въ калійномъ щелокѣ. Осадокъ гидрата глинозёма, будучи высушенъ и прокаленъ, теряетъ свою воду; если полученный такимъ образомъ безводный глинозёмъ смочить растворомъ азотнокислой закиси кобальта и затѣмъ нагрѣть передъ паяльной трубкой, то онъ окрашивается въ красивый синій цвѣтъ. Винно-каменная кислота препятствуетъ осажденію амміякомъ.

3) Нейтральный растворъ глинозёма 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. смѣси 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 также, 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 глинозёмъ по одному изъ только-что описанныхъ способовъ. Другой способъ изслѣдованія такого хлѣба, предложенный Гадовымъ (l. c.), 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 амміяка 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 къ нему примѣшаны квасцы, то онъ чрезъ нѣсколько часовъ окрасится въ синій цвѣтъ; тоже самое будетъ, если хлѣбъ содержитъ желѣзо (хлѣбъ съ примѣсью мѣди получитъ зеленое окрашиваніе). Отъ прибавленія нѣсколькихъ капель уксусной кислоты синее окрашиваніе хлѣба, содержащаго желѣзо, переходитъ въ грязнобѣлое; синее же окрашиваніе хлѣба, къ которому примѣшаны квасцы, — въ розово-красное или красновато-желтое. Точно также вытяжка, полученная помощію разведенной уксусной кислоты (одночасовое настаиваніе), послѣ прибавленія углекислаго амміяка 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 *Бухнера* въ N. Repert f. Pharm., 1872, т. 21, стр. 183.

ванную жидкость кипятятъ съ избыткомъ калійнаго щелока, затѣмъ снова фильтруютъ и прибавляютъ къ фильтрату хлористаго аммонія, при чемъ осаждается гидратъ глинозёма. Этимъ способомъ Ромеи и Сестини опредѣляли квасцы даже при разведеніи 1 : 1000 и менѣе.

§ 508. Глинозёмъ, какъ извѣстно, не былъ найденъ въ числѣ нормальныхъ составныхъ частей животнаго организма. Точно также его тщетно искали и въ большинствѣ пищевыхъ веществъ, заимствуемыхъ человѣкомъ изъ растительнаго царства. Только въ нѣкоторыхъ видахъ lycopodii (complanatum) и съѣдобныхъ грибахъ было съ достовѣрностью доказано присутствіе глинозёма. Это обстоятельство даетъ намъ право въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ при судебно-химическомъ изслѣдованіи найдены значительныя количества глинозёма, сосредоточивать на немъ все наше вниманіе. Возможны, однако, многія случайности, когда соединенія аллюминія попадаютъ въ организмъ совершенно невиннымъ образомъ. Когда ребенокъ ѣстъ землю, въ которой содержится глинозёмъ, то онъ принимаетъ при этомъ большія количества безвредныхъ соединеній алюминія. Красная кошенилевая краска кондитеровъ содержитъ въ себѣ много глинозёма. Здѣсь также главное значеніе имѣетъ то, въ какой формѣ принятъ былъ аллюминій. 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 глинозёмъ вниманіе врачебныхъ и судебныхъ властей. Въ подобномъ случаѣ будетъ умѣстно также и *количественное опредѣленіе*.

§ 509. Количественное опредѣленіе не представляетъ особенныхъ трудностей. Подобно окиси желѣза, глинозёмъ можетъ быть осаждаемъ амміякомъ изъ кипящихъ растворовъ, обработанныхъ хлористымъ аммоніемъ (§ 487). Избытокъ амміяка долженъ быть возможно наименьшій. Подробности этого анализа тѣ-же, что при окиси желѣза. Если послѣдняя находится вмѣстѣ съ глинозёмомъ, то отдѣленіе обоихъ производится по способу,

который также объясненъ выше (l. c.). Въ такомъ случаѣ выгодно сначала опредѣлить взвѣшиваніемъ все количество глинозёма вмѣстѣ съ окисью желѣза, затѣмъ вторичнымъ взвѣшиваніемъ найти количество окиси желѣза; и вычислить количество глинозёма по разности обоихъ взвѣшиваній. Если при этомъ есть еще фосфорная кислота, то ее вмѣстѣ съ глинозёмомъ отдѣляютъ отъ окиси желѣза по описанному уже способу сплавленія съ содою. Въ послѣднемъ случаѣ вычисленное количество глинозёма будетъ, конечно, слишкомъ велико. Поэтому въ жидкости, содержащей глинозёмъ и фосфорную кислоту, необходимо еще опредѣлить количество послѣдней. Если количество это относительно велико, такъ что содержаніе глинозёма превышаетъ его не болѣе, какъ въ 20 разъ, то къ натронному раствору глинозёма и фосфорной кислоты прибавляютъ соляной кислоты до кислой реакціи, приливаютъ въ достаточномъ количествѣ раствора винокаменной кислоты и затѣмъ амміяка до щелочной реакціи. Жидкость при этомъ должна оставаться прозрачною, но отъ прибавленія магнезіяльной смѣси долженъ мало по малу выдѣлиться изъ нея осадокъ несовсѣмъ чистой фосфорнокислой амміяко-магнезіи. Спустя 24 часа осадокъ отфильтровываютъ, промываютъ амміячной водой (1 ч. liq. ammonii на 20 чч. воды), затѣмъ опять растворяютъ въ небольшомъ количествѣ соляной кислоты и, прибавивъ 2–3 капли раствора винокаменной кислоты, осаждаютъ избыткомъ амміяка. Часовъ чрезъ 10 или 12 жидкость фильтруютъ, полученный осадокъ промываютъ амміячною водою, высушиваютъ и прокаливаютъ, при чемъ онъ переходитъ въ пирофосфорнокислую магнезію, содержащую 63,96% фосфорной кислоты.

Если опредѣленное такимъ образомъ количество фосфорной кислоты и окиси желѣза вычесть изъ общаго вѣса окиси желѣза, глинозёма и фосфорной кислоты, то разность укажетъ количество глинозёма. Впрочемъ, если желаютъ прямо опредѣлить глинозёмъ, то ничто не мѣшаетъ выпарить первый фильтратъ фосфорнокислой амміяко-магнезіи съ содою и селитрою, остатокъ прокалить, растворить въ соляной кислотѣ и изъ раствора, послѣ прибавленія къ нему хлористаго аммонія, осадить глинозёмъ амміякомъ, 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 амміяка (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 амміяка промывается на фильтрѣ возможно меньшимъ количествомъ смѣси изъ 1 ч. молибденоваго раствора и 1 ч. воды, затѣмъ растворяется въ амміякѣ и изъ этого раствора, послѣ того, какъ часть амміяка (но не весь) нейтрализована соляной кислотой, фосфорная кислота осаждается магнезіяльной смѣсью въ видѣ фосфорнокислой амміяко-магнезіи (см. выше).

§ 510. *Квасцы* (сѣрнокислая соль глинозёма и кали, alumen kalicum) кристаллизуются въ безцвѣтныхъ прозрачныхъ кристаллахъ правильной системы съ 24 паями 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 ниже 100° квасцы теряютъ часть своей кристаллизаціонной воды; при быстромъ нагрѣваніи они плавятся при 92° Ц. При 120° они теряютъ уже 20 паевъ воды, а при 300° — всю воду, дѣлаясь при этомъ нерастворимыми. Квасцы, не вполнѣ 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 *cupri aluminati* (lapis divinus); препаратъ этотъ приготовляется сплавленіемъ мѣднаго купороса, квасцовъ, селитры и камфоры.

Амміячные квасцы (alumen ammoniacale) обладаютъ почти всѣми свойствами калійныхъ и часто даже замѣняютъ ихъ въ практикѣ. При сильномъ нагрѣваніи они отдаютъ сѣрнокислый амміякъ, а при нагрѣваніи съ калійнымъ щелокомъ или ѣдкою известью выдѣляютъ амміякъ.

Такъ называемые *кубическіе* и *нейтральные квасцы* (alumen cubicum) содержатъ тѣже составныя части, что и калійные квасцы, но въ нѣсколько иной пропорціи. Свойства ихъ почти совершенно одинаковы со свойствами калійныхъ квасцовъ.

[1]) Растворъ приготовляется слѣдующимъ образомъ: молибденовокислый амміякъ 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 глинозёмъ употребляется только въ видѣ растворовъ. Послѣдніе безцвѣтны, имѣютъ сильно-вяжущій 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 цѣлію 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 замѣчается; 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 кишекъ, а также кровоизліянія и увеличенное отдѣленіе слизи), частію болѣе отдаленное (кровоизліянія въ легкихъ, гэморрагіи на поверхности сердца и проч.). На сердечную дѣятельность соединенія таллія вліяютъ не такъ сильно, какъ калійныя 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 бо̀льшею частію мочею, 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»).

послѣдней онъ находимъ былъ уже чрезъ 3 — 5 минутъ послѣ подкожнаго впрыскиванія; также быстро онъ появлялся и въ мочѣ. Точно также въ молокѣ, слезахъ, въ слизи полости рта, дыхательнаго горла, желудка (поэтому и въ рвотѣ) и въ liquor pericardii таллій былъ находимъ, какъ при подкожномъ впрыскиваніи, такъ и при введеніи въ желудокъ. Выдѣленіе мочею, 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., полученныя съ прибавленіемъ соляной кислоты (а также массы, разрушенныя соляной кислотой и хлорноватокислымъ кали) дѣйствію электролиза. Платиновыя проволоки, служащія полюсами (металлъ выдѣляется, какъ при катодѣ, такъ и при анодѣ, но часто при послѣднемъ въ бо́льшемъ 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 растворять осѣвшій на нихъ таллій въ разведенной сѣрной кислотѣ. Послѣ удаленія избытка кислоты сѣрнокислый таллій, снова растворенный въ водѣ, даетъ характерные осадки съ соляной кислотой (творожистобѣлый), съ хлористой платиной, іодистымъ каліемъ (желтый). Осадокъ отъ послѣдняго реактива нерастворимъ въ растворѣ ціанистаго калія.

IV. Яды, обыкновенно открываемые въ водной вытяжкѣ изъ объекта изслѣдованія.

§ 514. Яды, соединенные въ этой группѣ, принадлежатъ или *къ соединеніямъ легкихъ металловъ или къ крѣпкимъ кислотамъ*, соотвѣтственно чему ихъ можно раздѣлить 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 теченіе болѣзни, вскрытіе или предварительныя пробы не дадутъ какихъ-либо указаній, заставляющихъ предположить присутствіе одного изъ относящихся сюда веществъ.

A. 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 каліѣ), какъ при большинствѣ описанныхъ уже металловъ, можетъ быть еще рѣчь объ ядовитыхъ свойствахъ собственно металла, которыя могутъ быть замѣчены вездѣ, гдѣ растворимыя соединенія этого металла попадаютъ въ кровь въ значительномъ количествѣ. Другія относящіяся сюда вещества представляютъ иныя 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, которыя, благодаря свойству сильныхъ основаній, 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, которыя 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) соотвѣтственнаго металла безвредны. Изъ того, что мы найдемъ 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 ѣдкимъ 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 соединеній 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 соединеніяхъ. Въ такомъ случаѣ металлъ мы считаемъ только носителемъ вещества, дѣйствующаго ядовито.

Сѣроводородъ 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 *ѣдкій баритъ*, который пробовали употреблять на сахарныхъ заводахъ, и *углекислый баритъ*, который, какъ извѣстно, не смотря на свою нерастворимость въ водѣ, въ недавнее время неоднократно былъ употребляемъ, какъ ядъ для крысъ. *Сѣрнокислый баритъ*, служащій источникомъ для приготовленія 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* соединеній барита на животный организмъ извѣстно немногое. Мы знаемъ только, что небольшія количества ихъ переносятся безъ вреда, тогда какъ значительные

[1]) О нѣсколькихъ новыхъ случаяхъ см. въ Hager's Centralhalle, 1868, № 5 и Med. Press. and Circ., 1869, ноябрь № 25.

пріемы вызываютъ разстройства, при которыхъ часто замѣчаются припадки кишечнаго катарра. Очень большіе пріемы вызываютъ смерть иногда уже чрезъ 1—2 часа. Явленія при отравленіи сходны съ такъ называемой gastro-enteritis toxica, но заставляютъ также предполагать и дѣйствіе на кровообращеніе. Вскрытіе показало въ нѣсколькихъ случаяхъ воспаленіе кишекъ и гиперэмію мозга и его оболочекъ. При большомъ сродствѣ барита къ сѣрной кислотѣ и очень трудной растворимости сѣрнокислаго барита, весьма вѣроятно, что бо́льшая часть данной соли барія переходитъ въ тѣлѣ въ сѣрнокислый баритъ. Онсумъ объясняетъ дѣйствіе солей барія именно образованіемъ сѣрнокислаго барита въ крови и происходящимъ вслѣдствіе 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 умиравшихъ отъ отравленія хлористымъ баріемъ, присутствіе этого металла въ печени и мочѣ. — Въ трупахъ 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 объэктѣ 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 вполнѣ 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 соединеній предъидущихъ 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 отдаетъ въ воду сѣрнокислыя щелочи и избытокъ углекислаго натра-кали. Баритъ остается нерастворенным, 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 растворяютъ 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 амміякъ—бѣлый осадокъ.

4) Кислое хромокислое кали—желтый осадокъ.

Хлористый барій окрашиваетъ чистое газовое или водородное пламя въ красивый зеленый цвѣтъ. Если насыпать немного 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 объэктъ изслѣдованія еще растворимой баритовой соли, то можно извлечь ее водой (въ діализаторѣ). (Если имѣютъ въ виду углекислый или образовавшійся въ объэктѣ фосфорнокислый баритъ, то обрабатываютъ его водою и такимъ количествомъ соляной кислоты, чтобы получилась явственно кислая реакція). Вытяжка можетъ быть обработана затѣмъ углекислымъ амміякомъ; 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 объэктѣ неразложившійся еще ядъ, то можно произвести извлеченіе 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.

[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.

§ 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 алкоголѣ, 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 амміяка, 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 алкоголѣ 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. 95, стр. 286, 299 и 427.

газа. Азотнокислая известь также растворима въ алкоголѣ (азотнокислый баритъ и стронціанъ нерастворимы).

2) Кремнефтористо-водородная кислота не осаждаетъ солей извести.

3) Сѣрнокислая известь растворима въ сѣрноватистокисломъ натрѣ; сѣрнистый баритъ нерастворимъ [1]).

§ 524. *Хлористый барій* (baryum chloratum seu muriaticum, terra ponderosa salita) кристаллизуется въ безцвѣтныхъ табличкахъ двучленной системы, теряющихъ только при 100° кристаллизаціонную воду. При 15° Ц. растворимъ нѣсколько болѣе, чѣмъ въ 2 чч. воды; при температурѣ кипѣнія растворяется приблизительно въ 1¼ части воды. Растворъ имѣетъ нѣйтральную реакцію и непріятный остросоленый вкусъ. Отъ прибавленія соляной и азотной кислотъ выдѣляются кристаллы хлористаго барія, которые снова растворяются въ избыткѣ воды. Въ алкоголѣ хлористый барій растворимъ очень трудно.

Азотнокислый баритъ (baryta nitrica) кристаллизуется также въ безцвѣтныхъ кристаллахъ правильной системы, которые растворимы приблизительно въ 12 чч. холодной и 3—4 частяхъ кипящей воды. Изъ раствора (нѣйтральной реакціи) выдѣляется соляной и азотной кислотами въ кристаллическомъ видѣ. Алкоголь не растворяетъ этой соли. При сильномъ нагрѣваніи 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 прокаливаніи углекислый баритъ отдаетъ свою углекислоту и обращается въ *ѣдкій баритъ, растворимый въ водѣ*. Растворъ его выдѣляетъ листоватые кристаллы (съ 8 атомами кристаллизаціонной 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 каленія, снова теряютъ всю воду. Въ алкоголѣ 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. *Дилл* въ Annal. f. Chem. u. Pharm., т. 79, стр. 30.—Сѣрноватистокислый натръ, какъ сказано уже выше, можетъ быть употребляемъ для отдѣленія сѣрнокислой окиси свинца отъ сѣрнокислаго барита. Первая окрашивается сѣроводородомъ въ черный цвѣтъ и растворяется въ виннокаменнокисломъ амміякѣ, 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 пепелъ 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. Фрезеніуса Anleitung zur quant. Analyse.

Ядовитыя соединенія щелочей и кальція.

§ 526. Соединенія щелочей, какъ замѣчено уже выше, заслуживаютъ нашаго 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, хромокислое 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 дѣйствію *углекислыя соли щелочей*, на вошедшія въ недавнее время въ технику основныя *кремнекислыя соли* (растворимое стекло) и на *сѣрнистыя соединенія* (которыя, впрочемъ, заслуживаютъ также вниманія, какъ источникъ образованія сѣроводорода). (Далѣе, должно упомянуть объ ѣдкой извести, которая, какъ извѣстно, въ смѣси съ мукой употребляется иногда, какъ отрава для крысъ). Наконецъ, и это пока относится именно къ соединеніямъ калія, опыты показали, что слишкомъ большія количества нѣкоторыхъ изъ нихъ (*селитра* [1]), хлорноватокислое 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 калія, будучи впрыснуты прямо въ кровь, могутъ вызывать очень опасныя явленія и даже въ короткое время причинять смерть [1]), тогда какъ натронная соль той-же кислоты можетъ быть часто вводима въ тѣло тѣмъ же путемъ и въ болѣе значительномъ количествѣ, безъ всякаго вреда.

Мы должны пока сознаться, что если на основаніи этихъ свойствъ калійныхъ 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, бо́льшая 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 слюнѣ, въ потѣ, въ слезахъ, молокѣ и т. д.

Если желаютъ изслѣдовать одно изъ перечисленныхъ отдѣленій на азотнокислую или хлорноватокислую соль, то выпари-

[1]) См. объ этомъ сообщенія *Гутмана* въ Berliner klin. Wochenschr., 1865, n° 34, 35 и 36 и Arch. f. path. Anat., т. 35, стр. 45, а также *Подкопаева* 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 Hülfsmittel für chemische Untersuchungen, 1863, стр. 33.

[4]) Вёлеръ также, какъ и Рейнаръ, доказалъ присутствіе кали, тогда какъ уже ранѣе Орфила обратилъ вниманіе на значительное содержаніе его въ мочѣ, печени, селезенкѣ и почкахъ послѣ отравленія селитрой.

ваютъ его на водяной банѣ до-суха, извлекаютъ остатокъ небольшимъ количествомъ кипящей воды и производятъ съ этой вытяжкой нижеописанныя реакціи. При изслѣдованіи кишечнаго канала на эти соли также должно получать водную вытяжку.

При опытахъ съ діализомъ во внѣшней жидкости снаряда во всякомъ случаѣ можно ожидать нѣкотораго количества азотнокислаго 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 трескающихъ 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 алкоголѣ селитра растворяется трудно. При нагрѣваніи она плавится, а при болѣе сильномъ нагрѣваніи отдаетъ 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 калій. 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, чилійская 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 гигроскопиченъ и также немного растворяется въ алкоголѣ. Тогда какъ калійная селитра окрашиваетъ безцвѣтное газовое или спиртовое пламя въ фіолетовый цвѣтъ, натронная соль сообщаетъ пламени яркожелтый цвѣтъ. Отношеніе къ нагрѣванію одинаково съ калійной 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 9° въ 30 чч. воды, а при 104° въ 1,4 чч. Въ краснокалильномъ жарѣ она разлагается съ трескомъ и затѣмъ плавится. Сначала она распадается на кислородъ, хлористый калій и хлорнокислое кали, а послѣднее позднѣе также распадается на кислородъ и хлористый калій. Съ углемъ даетъ сильный взрывъ, съ соляной кислотой выдѣляетъ хлоръ. Смѣсь соли съ сахаромъ воспламеняется при наливаніи по каплямъ Нордгаузенской сѣрной кислоты.

§ 529. Съ гораздо бо́льшей увѣренностью, чѣмъ при вышеописанныхъ соединеніяхъ, удается распознать отравленіе *ѣдкими щелочами, углекислыми и кремнекислыми солями* металловъ

этой группы. Если такія вещества дѣйствительно были употреблены въ такихъ пріемахъ и въ такой концентраціи растворовъ, что могли оказать вредное дѣйствіе, то оно едвали 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 припадки, 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 бо́льшей 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. Горупъ-Безанеца: 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 алкоголемъ, 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 водой, водную жидкость пока сохранить, а уголь совершенно сжечь. Послѣ того, какъ водная вытяжка угля будетъ еще настаиваема съ остаткомъ отъ сжиганія и затѣмъ профильтрована (при чемъ, если, какъ ядъ, была употреблена ѣдкая известь, углекислая соль ея должна остаться бо́льшею частію нерастворенной), испытываютъ реакцію фильтрата, вы-

паривают, если нужно, часть жидкости и затѣмъ производятъ реакціи на отдѣльныя вещества, которыя могутъ здѣсь встрѣтиться.

§ 531. Если бы причиной отравленія было *ѣдкое кали*, то оно должно дать слѣдующія *реакціи*, вообще характеристичныя для растворимыхъ калійныхъ солей:

1) Часть жидкости, сгущенной выпариваніемъ, обработанная виннокаменной кислотой въ избыткѣ, даетъ кристаллическій осадокъ кислаго виннокаменнокислаго кали. Если послѣднее образуется не тотчасъ, то слѣдуетъ подождать нѣкоторое время, при частомъ взбалтываніи жидкости. Прибавленіе небольшаго количества виннаго спирта также способствуетъ осажденію, но при этомъ могутъ выдѣлиться и посторонніе вещества. Если употребленъ былъ спиртъ, то осадокъ должно отфильтровать, высушить и прокалить для того, чтобы убѣдиться, что осажденное вещество есть дѣйствительно виннокаменнокислая соль, а не хлористый натрій и тому подобное. Виннокаменнокислая соль оставляетъ, послѣ прокаливанія, углекислое кали. Если жидкость содержитъ много извести, въ чемъ можно убѣдиться появленіемъ осадка отъ щавелевокислаго амміяка въ растворѣ, пересыщенномъ уксусной кислотой, то она должна быть предварительно осаждена названными реактивами. Фильтратъ, отдѣленный отъ щавелевокислой соли, должно выпарить, прокалить, остатокъ снова растворить въ водѣ и *тогда только производить пробу съ виннокаменной кислотой*.

2) Часть раствора, нейтрализованная соляной кислотой и обработанная хлористой платиной и алкоголемъ, должна дать желтый кристаллическій осадокъ хлороплатината калія. Послѣдній трудно растворимъ въ алкоголѣ и почти нерастворимъ въ смѣси алкоголя (4 чч.) и эѳира (1 ч.). Будучи сильно прокаленъ, онъ оставляетъ мелкораздробленную платину и хлористый калій. Если въ изслѣдуемомъ объектѣ находятся амміячныя соли, то онѣ предварительно должны быть удалены прокаливаніемъ. Хлористый калій, 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 кристалличенъ.

§ 532. *Количественное опредѣленіе окиси калія* производится такимъ образомъ, что изъ взвѣшеннаго, по вышеописанному способу, количества объэкта получается двойная платиновая соль и послѣдняя взвѣшивается. Полученіе этой соли совершается такъ, что къ раствору, нейтрализованному 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 эѳира 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 калія.

§ 533. Платиновый осадокъ можетъ быть представленъ, какъ *corpus delicti*.

§ 534. *Соединенія рубидія и цезія, хотя и раздѣляютъ химическія реакціи калія* на столько, что принимаются въ соображеніе только количественныя различія, относящіяся къ растворимости отдѣльныхъ солей и т. д. [2]) вмѣстѣ съ спектральной реакціей (l. c.), но соединенія эти такъ дороги и такъ трудно доступны, что свободно могутъ быть пройдены молчаніемъ.

§ 535. *Натрій* отличается отъ калія отрицательными реакціями со всѣми веществами, которыя даютъ съ каліемъ нерастворимые или трудно растворимые осадки [3]). Его кислая винно-

---

[1]) Объ этомъ узнаютъ позднѣе потому, что первыя порціи стекающаго спирта съ эѳиромъ сильно окрашены въ желтый цвѣтъ.

[2]) О различной растворимости хлороплатинатовъ калія, рубидія и цезія см. Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1, стр. 62. О хлорнокислыхъ соляхъ см. тамже, стр. 213. О кислой виннокаменнокислой соли тамже, Jahrg. 2, стр. 70. О квасцахъ см. Chem. Centralbl., Jahrg. 10, № 40. О дѣйствіи литія, натрія, калія, рубидія, цезія, серебра и талія, при непосредственномъ впрыскиваніи въ кровь, см. у *Блока* въ Journal of anatomy and physiology, 1873, 2 ser., № 12, іюнь.

[3]) Осадокъ, производимый сюрьмянокислымъ кали въ неслишкомъ разведенныхъ натронныхъ 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 алкоголѣ и смѣси его съ эѳиромъ. Если должно быть доказано присутствіе натрія, то достаточно, чтобы водная вытяжка сожженнаго объэкта, полученная вышеописаннымъ путемъ, дала остатокъ, который не содержалъ бы никакого другаго 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 бо́льшемъ содержаніи только желтоватымъ.

§ 536. Для того, чтобы удалить могущія находиться посторонія 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 амміяка фосфорную кислоту вмѣстѣ съ окисью желѣза. Изъ фильтрата щавелевокислымъ амміякомъ осаждаютъ известь. Жидкость, отфильтрованная отъ щавелевокислой извести, подкисляется соляной кислотой до кислой реакціи и выпаривается въ платиновой чашечкѣ до́-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 сожиганія фильтры вычитаютъ вѣсъ ея изъ найденнаго вѣса). Разность (послѣ того какъ вычтено будетъ количество *магнезіи*) [1]) будетъ представлять

творѣ находятся только калій и натръ. Получается реактивъ лучше всего растворе́ніемъ въ калійномъ щелокѣ осадка, происходящаго при смѣшеніи пятихлористой сюрьмы съ водою, послѣ отдѣленія его отъ посторонніхъ веществъ.

[1]) Соединенія магнія, при изслѣдованіи кашекъ, также встрѣчаются иногда въ большихъ количествахъ, такъ какъ часто употребляются въ значительныхъ пріемахъ, какъ лѣкарство. Отравленія отъ чрезмѣрно большихъ пріемовъ 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 калія; хлористый калій опредѣляется вышеописаннымъ (§ 532) способомъ (100 частей хлороплатината соотвѣтствуютъ 30,607 частей хлористаго калія), и количество его вычитается изъ общей суммы; остатокъ покажетъ количество хлористаго натрія. 100 чч. хлористаго натрія соотвѣтствуютъ 53,022 чч. окиси натрія.—Хлороплатинатъ натрія, находящійся въ фильтратѣ хлороплатината калія, 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 поддерживаніи 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 соединеній можетъ содержать также и *литій*, но послѣдній легко можетъ быть узнанъ по яркому кармазиновокрасному окрашиванію спиртоваго пламени. Отъ стронціана онъ отличается спектральной реакціей, а также и тѣмъ, что изъ разведенныхъ водныхъ растворовъ не осаждается углекислымъ амміякомъ. Впрочемъ, для насъ литій, по своей рѣдкости, не имѣетъ никакого значенія.

§ 538. Если желаютъ опредѣлить, сколько свободной щелочи (при углекислой соли) находится еще въ объэктѣ изслѣдованія, то настаиваніемъ съ водою взвѣшеннаго количества объэкта получаютъ вытяжку, объемъ которой, послѣ процѣживанія, точно устонавливается. 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 амміякъ 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 амміякомагнезіи, послѣ сожиганія объэкта и удаленія фосфорной кислоты, окиси желѣза и извести, посредствомъ уксуснокислаго натра, амміяка и щавелевокислаго амміяка. При сожиганіи 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 нейтрализована. 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 побуреетъ. 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 *ѣдкой известью* [1]), то ранѣе уже было указано, гдѣ должно отыскивать бо́льшую 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 объэкта, растворяютъ золу въ соляной кислотѣ, обрабатываютъ растворъ нашатыремъ и такимъ количествомъ полуторохлористаго желѣза, чтобы вся фосфорная кислота могла быть связана съ окисью желѣза, прибавляютъ къ горячей жидкости амміяка (осадокъ долженъ быть окрашенъ отъ избытка окиси желѣза въ желтобурый цвѣтъ), фильтруютъ и осаждаютъ известь изъ фильтрата щавелевокислымъ амміякомъ. Образовавшемуся осадку *щавелевокислой извести* даютъ осѣсть въ теченіи 12 часовъ, затѣмъ его отфильтровываютъ, промываютъ и высушиваютъ. Въ заключеніе осадокъ собирается съ фильтры, фильтра сжигается и зола ея вмѣстѣ съ щавелевокислой известью нагрѣвается сначала слабо, затѣмъ сильно помощію раздувательнаго мѣха до тѣхъ поръ, пока два послѣдовательныя взвѣшиванія тигля, охлажденнаго надъ сѣрной кислотой, не дадутъ никакой разности въ вѣсѣ.

Полученная такимъ образомъ ѣдкая известь можетъ быть представлена, какъ *corpus delicti*.

§ 541. Если желаютъ доказать, что изслѣдуемый объэктъ содержитъ еще несвязанную известь, то его прежде всего извлекаютъ холодной водою. Профильтрованная вытяжка должна содержать въ растворѣ часть яда, вообще трудно растворимаго. Если пропустить углекислоту, а для удаленія избытка ея жидкость нѣкоторое время прокипятить, то долженъ получиться бѣлый кристаллическій осадокъ углекислой извести (различаемый подъ микроскопомъ частію въ видѣ ромбоэдровъ, частію въ видѣ кристалловъ арагонита). Осадокъ можетъ быть растворенъ въ соляной кислотѣ, и съ растворомъ могутъ быть получены необходимыя реакціи.

§ 542. Здѣсь я долженъ еще разъ замѣтить, что всѣ эти опредѣленія кали, натра и извести имѣютъ только условное значеніе, именно на столько, на сколько они могутъ доказать, что въ изслѣдуемомъ объэктѣ содержится больше этихъ веществъ, чѣмъ должно содержаться въ нормальномъ состояніи. Такого рода опредѣленіе можетъ имѣть значеніе только тогда, когда были наблюдаемы остальные припадки, дѣлающіе вѣроятнымъ отравленіе ѣдкими веществами. Въ отсутствіи же этихъ припадковъ должно въ особенности имѣть въ виду вопросъ, не попало ли найденное вещество въ объэктъ случайно. При этомъ

можетъ быть такъ много случайностей, что искусстный 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 объэкта, но въ тоже время долженъ замѣтить, что явленіе это можетъ и не встрѣтиться. Если, напримѣръ, подлежитъ изслѣдованію содержимое желудка субъэкта, отравленнаго однимъ изъ описываемыхъ веществъ, то часть яда можетъ быть нейтрализована 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 нейтрализоваться. Съ другой стороны вещество, обладающее щелочной реакціей, можетъ быть введено въ тѣло не задолго до смерти съ совершенно иной цѣлію. Для примѣра укажемъ на возможность употребленія мыльной воды съ цѣлію вызвать рвоту.

§ 543. *Ѣдкое кали* (гидратъ кали, kali causticum seu hydricum) есть безцвѣтное вещество, въ сплавленномъ видѣ представляющее лучистую или зернистую кристаллизацію; оно весьма гигроскопично и растворяется въ водѣ почти во всѣхъ пропорціяхъ (lixivium s. liquor kali caustici). Изъ концентрированныхъ растворовъ оно иногда выдѣляется въ видѣ табличекъ съ 4 атомами кристаллизаціонной воды. Растворъ имѣетъ сильно щелочной вкусъ и такую-же реакцію, дѣйствуетъ разъѣдающимъ образомъ на стекляные и глиняные сосуды и притягиваетъ изъ воздуха углекислоту. Въ алкоголѣ также растворяется въ значительномъ количествѣ (tinctura kalina). Растворъ этотъ при стояніи дѣлается вскорѣ буровато-желтымъ и выдѣляетъ смолистый отстой (альдегидная смола). Въ медицинѣ часто употребляется въ видѣ палочекъ (kali causticum in baculis), а также и въ видѣ смѣси 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 всѣхъ почти приведенныхъ свойствахъ сходенъ съ предъидущимъ, но тамъ, гдѣ получается въ большихъ количествахъ (мыльный камень, находящійся въ торговлѣ), имѣетъ крупнолистоватую кристаллизацію. Сначала расплывается 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 большею частію компактные куски, притягивающіе влагу изъ воздуха и распадающіеся тогда въ пылеобразный порошокъ. Перейдя въ состояніе гидрата, ѣдкая известь растворима въ 738 чч. холодной воды (15°) и

въ 1270 чч. кипящей воды. Растворъ (aqua calcis) имѣетъ щелочной вкусъ и щелочную реакцію и на воздухѣ мутится, поглощая также, какъ и въ сухомъ состояніи, углекислоту. При выпариваніи прозрачнаго раствора въ пустотѣ остаются гексагональныя таблички гидрата извести. Растворы сахара и глицеринъ растворяютъ бо́льшее количество, чѣмъ вода (сахарная известь и т. д.) Въ алкоголѣ ѣдкая известь нерастворима и тѣмъ отличается отъ ѣдкаго барита. Даже при бѣлокалильномъ жарѣ не плавится. Отъ *магнезіи*, вводимой въ тѣло, какъ слабительное или противоядіе, известь отличается бо́льшей 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 амміякомъ, 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. *Углекислое 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 калія или сожиганіемъ виннаго камня (k. carb. e tartaro), безцвѣтна, порошкообразна, гигроскопична, на воздухѣ расплывается. 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 соотвѣтственныхъ углекислыхъ солей узнаютъ по осадкамъ, которые эти вещества даютъ въ баритовой водѣ. Абсолютный алкоголь не растворяетъ углекислаго кали. При нагрѣваніи 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 расплываются, но, уже при сохраненіи на воздухѣ, выѣтриваются, отдавая воду; при нагрѣваніи плавятся въ кристаллиза-

ціонной водѣ и, наконецъ, теряютъ ее вполнѣ. При 0° они растворимы приблизительно въ 5 чч. воды, при 104,6°—приблизительно въ 0,23 чч. Растворъ вообще представляетъ вкусъ и реакціи, свойственные предъидущей 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 предъидущія; въ водѣ не такъ легко растворимы, какъ соотвѣтственныя нейтральныя соли. Уже при кипяченіи раствора, также имѣющаго щелочную реакцію и почти чисто соленый вкусъ, а особенно легко при нагрѣваніи сухой соли онѣ превращаются, отдавая углекислоту, вполнѣ или отчасти, въ нейтральныя соли. Въ алкоголѣ онѣ трудно растворимы. Кислая *калійная соль* отличается отъ нейтральной тѣмъ, что даетъ кристаллы, постоянные 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 соединеній, а ея колоидный характеръ и большая наклонность 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 огнепостояннаго 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. *Сѣрнистыя соединенія щелочей и сѣрнистый кальцій*, употребляемый для удаленія шерсти съ кожъ, растворимы въ

[1]) Объ употребленіи растворимаго натроннаго стекла, какъ противугнилостнаго средства, см. у *Рабюто* и *Капильона*, а также у *Пико* въ Compt. rend., т. 75.

водѣ и могутъ быть извлекаемы ею изъ объэктовъ 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 большею частію—или съ самаго начала, если это будутъ многосѣрнистыя соединенія, или же послѣ нѣкотораго стоянія, если это будутъ односѣрнистыя соедненія 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.

B. 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. *Грубе*, Ueber die Mineralsäurenvergiftung, Берлинъ, 1870, и *Нагера* въ Arch. f. Heilkunde, 1872, стр. 231

большихъ пріемахъ. Только кислыя соли дѣйствуютъ иногда вредно вслѣдствіе ихъ кислотности. Другія изъ относящихся сюда кислотъ могутъ быть вводимы въ тѣло, не вызывая явленій 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 объэкты 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 мекоповую кислоту; алкалоиды опія бо́льшею частію связаны съ нею.

Въ противуположность 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 щавелевую 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 техникѣ, 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 дыхательныхъ путей) едва ли могутъ 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 черноватыя 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 бо́льшею частію только по прошествіи одного или даже нѣсколькихъ дней, то не всегда можно предсказать, найдемъ ли мы въ кишечномъ каналѣ, химическими пріемами, 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 сѣрнокислыя соли, такъ и хлористыя соединенія принадлежатъ 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 Guy's Hosp. Rep., 1872, т. 17, стр. 223.

[2]) См., напримѣръ, *Otto* въ Caspar's Vierteljahrschr., II, 2, стр. 361, далѣе, *Бухнера* въ Rep. f. Pharm , т. 15, стр. 241.

[3]) О переходѣ сѣрной кислоты въ мочу см. дисс. подъ этимъ названіемъ, Зика, Тюбингенъ, 1859. О выдѣленіи азотной кислоты съ мочею см. между прочимъ, *Шульце*, Die gasvolumetrische Analyse, Роштокъ, 1864, Штиллеръ стр. 33.

или азотнокислыхъ солей кали и натра)—въ видѣ лѣкарствъ. Понятно само собою, что особеннаго вниманія химика заслуживаютъ также и тѣ вещества, которыя больной выплевываетъ непосредственно послѣ отравленія, а также кровянистыя вещества, извергаемыя чрезъ нѣкоторое время рвотой.

§ 553. При изслѣдованіи этихъ массъ, равно какъ содержимаго 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 бо́льшею частію достаточно непосредственныхъ испытаній водной вытяжки или прямо отфильтрованной жидкой части объэкта, чтобы прійти къ предварительному рѣшенію. Конечно, и здѣсь должно помнить, 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 бо́льшую 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 нейтрализуютъ 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 эѳирно-сѣрная кислота, которая уже не осаждается баритовой солью, и потому часть сѣрной кислоты ускользаетъ отъ наблюденія. Я не могу раздѣлить такого взгляда. Эѳирно-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 эѳирно-сѣрной кислоты? Для того, чтобы избѣгнуть предполагаемаго имъ вреднаго условія, Руссенъ изобрѣлъ совершенно новый способъ, по которому онъ предлагаетъ открывать въ объэктахъ свободную сѣрную кислоту. Онъ настаиваетъ объэктъ съ водой, фильтруетъ и обработываетъ вытяжку такимъ количествомъ гидрата хинина, чтобы свободная кислота была вполнѣ 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 извѣстной 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 объэктѣ. Азотнокислыя соли амміяка, извести и магнезіи растворяются въ алкоголѣ и даже азотнокислый натръ невполнѣ нерастворимъ въ немъ.

---

[1]) l. c., стр. 121.

Для того, чтобы узнать, не содержитъ ли жидкость *свободной соляной кислоты*, Руссенъ [1]) дѣлитъ свой объэктъ на двѣ равныя части, нейтрализуетъ одну изъ нихъ чистой содой и оставляетъ другую ненасыщенной. Затѣмъ выпариваетъ до-суха каждую порцію отдѣльно и сжигаетъ ихъ. Въ водныхъ вытяжкахъ обоихъ остатковъ отъ прокаливанія, подкисленныхъ азотной кислотой, производится тогда опредѣленіе хлора азотнокислымъ серебромъ. Если порція, насыщенная содой, покажетъ бо́льшее количество хлора, то эта разность должна указывать, по Руссену, на присутствіе свободной соляной кислоты. Если, однако, въ изслѣдуемомъ объэктѣ 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 нѣсколько 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 и кислота съ нѣсколько меньшимъ удѣльнымъ вѣсомъ; Нордгаузенская кислота имѣетъ болѣе высокій удѣльный вѣсъ, иногда почти 1,9. Сѣрная кислота смѣшивается съ водой и алкоголемъ во всѣхъ пропорціяхъ съ сильнымъ развитіемъ тепла. Изъ влажнаго воздуха она притягиваетъ воду. При смѣшиваніи со льдомъ связываетъ много теплоты.

Съ щелочами и амміякомъ 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. Соль окиси ртути легко разлагается 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 основаній.

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 серебренную монету, даетъ черное пятно. Водная вытяжка этого остатка отъ прокаливанія даетъ отъ прибавленія раствора свинцоваго сахара черный осадокъ, а отъ раствора нитропруссиднаго натрія окрашивается въ фіолетовосиній цвѣтъ.

§ 556. Было наблюдаемо нѣсколько случаевъ отравленія *индигосѣрной кислотой* [1]). Эта послѣдняя приготовляется, какъ извѣстно, растворе́ніемъ индиго въ концентрированной сѣрной кислотѣ. Въ концентрированной формѣ она имѣетъ свойства сѣрной кислоты, но отличается отъ нея синимъ цвѣтомъ и своей

[1]) l. 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 нѣкоторыя соли. Я совершенно согласенъ съ нимъ; замѣчу только, что глава о кислотахъ начинается предположеніемъ, что бо́льшая 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 объэкты анализа имѣютъ сильно кислую реакцію. На сколько я убѣжденъ въ томъ, что описанный способъ невполнѣ удовлетворяетъ требованіямъ, видно уже и 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 объэкта вмѣстѣ съ промывной водой выпаривается до-суха въ ретортѣ, снабженной пріемникомъ, при 110°/₀. Азотная кислота къ концу опыта должна выдѣлять красные пары и оставлять желтый остатокъ, въ которомъ она узнается посредствомъ желѣзнаго купороса и сѣрной кислоты. Сѣрная кислота должна давать въ дестиллатѣ сѣрнистую кислоту и оставлять черный остатокъ; соляная кислота открывается въ дестиллатѣ азотнокислымъ серебромъ.

[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 нейтрализуясь, чрезъ кишечный каналъ. Изъ другой части синее индиго возстановляется въ бѣлое индиго и въ такомъ видѣ переходитъ въ мочу. Если удается получить обратно извлеченіемъ органовъ часть индигосѣрной кислоты или ея соли, то присутствіе ея можетъ быть доказано отношеніемъ къ азотной кислотѣ, которая даетъ желто-красный изатинъ, 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 объэктѣ, 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 профильтрованнаго раствора осаждаютъ сѣрную кислоту азотнокислымъ баритомъ. Сѣрнокислый 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, нейтрализованной, и той, которая свойственна объэкту въ его нормальномъ состояніи. Послѣднее количество должно быть приблизительно вычислено и вычтено.

§ 558. Если должно быть опредѣлено, сколько *свободной кислоты* находится еще въ такомъ объэктѣ, то взвѣшенная часть его вымачивается въ перегнанной водѣ или алкоголѣ, жидкость спустя нѣкоторое время процѣживается и опредѣляется ея кислотность титрованнымъ натроннымъ щелокомъ. Каждый кубическій сантиметръ нормальнаго натроннаго щелока въ томъ видѣ, въ какомъ его обыкновенно запасаютъ въ лабораторіяхъ (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 красновато-синій 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 объэктъ 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) бо́льшей частію можетъ быть открыто съ бо́льшей увѣренностію, чѣмъ отравленіе сѣрной кислотой. Желтое окрашиваніе, сообщаемое азотной кислотой альбуминатамъ, 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 неявственное [1]). Азотная кислота обыкновенно находится во многихъ предметахъ, служащихъ объэктами судебно-химическихъ изслѣдованій (рвота, содержимое желудка, стѣнки пищевода, желудка и кишекъ, кровь, моча), въ столь незначительномъ количествѣ, что послѣднимъ вполнѣ можно пренебречь.

§ 561. Для дальнѣйшаго доказательства присутствія этой кислоты также употребляютъ водную или спиртную вытяжку изъ объэкта, которую сгущаютъ выпариваніемъ съ прибавленіемъ щелочи (§ 554).

§ 562. Концентрированная азотная кислота безцвѣтна, жидка и при —40° кристаллична. Она ѣдко кисла, на воздухѣ дымитъ, кипитъ при +86°, 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. 427.

Удѣльный вѣсъ ея=1,54. Оффицинальная кислота и продажная крѣпкая водка не соотвѣтствуютъ самой крѣпкой кислотѣ. Первая имѣетъ уд. в.=1,2, что соотвѣтствуетъ 32,5 % чистаго гидрата, а вторая имѣетъ уд. в. 1,3.

Бо́льшая часть основаній соединяются съ азотной кислотой только въ нёйтральныя или основныя соли; большинство первыхъ растворимо въ водѣ.

Реакціи могутъ быть произведены прямо съ остаткомъ, полученнымъ по § 561 (§ 554).

1) Часть этого остатка растворяется въ возможно маломъ количествѣ воды и обработывается металлической мѣдью и концентрированной чистой сѣрной кислотой (приблизительно въ объемѣ, равномъ объему воднаго раствора). Азотная кислота должна обнаружиться по развивающимся, краснѣющимъ на воздухѣ, парамъ (окись азота—азотноватая кислота).

2) Вторая часть остатка помѣщается въ небольшое количество раствора чистаго желѣзнаго купороса, который затѣмъ располагается, не смѣшиваясь, надъ концентрированной сѣрной кислотой. На мѣстѣ соприкосновенія обѣихъ жидкостей должно появиться темнобурое окрашиваніе. Однако, необходимо произвести контрольный опытъ съ растворомъ остатка въ чистой водѣ для того, чтобы убѣдиться, не окрашиваются ли въ бурый цвѣтъ отъ сѣрной кислоты только органическія вещества, находящіяся въ остаткѣ. Впрочемъ, значительныя количества азотной кислоты обнаруживаются и при этомъ, выдѣляя красныя пары.

3) Третья часть вытяжки обработывается чистымъ ѣдкимъ натромъ въ значительномъ избыткѣ и выпаривается до́-суха (для того, чтобы разрушить имѣющіяся амміячныя соли и сдѣлать недѣйствительными вещества, дающія съ натромъ амміякъ. Если веществъ послѣдняго рода находится много, то остатокъ долженъ быть снова смоченъ, затѣмъ снова высушенъ, и операція эта должна быть повторяема до тѣхъ поръ, пока не будетъ замѣтно развитія амміяка). Послѣ того остатокъ снова растворяется въ 3—4 частяхъ воды и нагрѣвается съ платинированнымъ цинкомъ [1]) или, лучше, съ порошкообразнымъ алюминіемъ. Азотная кислота при этихъ условіяхъ должна перейти въ амміякъ, кото-

[1]) Порошкообразный цинкъ обливается разведенной соляной кислотой съ прибавленіемъ нѣсколькихъ капель раствора хлористой платины; послѣ сильнаго развитія газовъ жидкость сливается, цинкъ осторожно промывается перегнанной водой и тотчасъ-же, во влажномъ состояніи, помѣщается въ 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 гэматоксилинной 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), подъ которымъ располагаютъ слой концентрированной чистой сѣрной кислоты (см. § 15, 1). Являющееся въ поясѣ 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 до́-суха, но только до небольшаго 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 сѣрнокислаго 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*. Послѣдняя, однако, окрашиваетъ въ синій цвѣтъ крахмальный клейстеръ съ іодистымъ каліемъ (см. § 15. 1. с.), чего не въ состояніи сдѣлать ни чистая азотная кислота, ни ея соли. Азотистокислыя соли даютъ съ растворимыми серебренными солями азотистокислую окись

[1]) Если объэктъ, 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 цвѣтныя примѣси не мѣшаютъ.

серебра, которая довольно легко растворима въ кипящей водѣ, но при охлажденіи бо́льшею 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 амміяка, 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 до́-суха на водяной банѣ съ прибавленіемъ хлористой платины и даетъ хлороплатинатъ аммонія, который промывается смѣсью эѳира съ алкоголемъ на взвѣшенной фильтрѣ, высушивается при 110° и, наконецъ, взвѣшивается (см. § 24). 100 чч. двойной соли соотвѣтствуютъ 28,3 чч. гидрата азотной кислоты.

§ 564. Находящаяся въ объэктѣ *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 нейтрализаціи ея ѣдкимъ кали и выпариванія удается 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, эѳиромъ или бензиномъ. Точно также при смачиваніи амміякомъ 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 калія и при высушиваніи смоченнаго мѣста при столь высокой температурѣ, какую оно можетъ переносить. Смѣшеніе возможно съ пикриновой и стифниновой кислотами, которыя также окрашиваютъ животныя вещества въ ярко-желтый цвѣтъ. Пятна отъ іода темнѣе и обезцвѣчиваются при смачиваніи 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 амміякѣ, въ растворѣ ціанистаго калія, а также и въ растворѣ сѣроватистокислаго 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 объэктъ изслѣдованія перегоняется до́-суха, и дестилятъ (въ которомъ, впрочемъ, еще могутъ находиться препятствующія реакціи, летучія кислоты, напримѣръ, муравейная кислота) испытывается азотнокислымъ серебромъ. Въ этомъ случаѣ можетъ быть открываема 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 прокаливать остатокъ и остающуюся массу растворять въ кипящей водѣ съ прибавленіемъ небольшаго 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 соединеніями, 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 соединеній въ обыкновенныхъ объэктахъ изслѣдованія для полученія вѣрныхъ

результатовъ должно количественно опредѣлять хлористое серебро. Только въ томъ случаѣ, когда объэктъ (желудокъ, его содержимое, рвота, моча) содержитъ относительно гораздо болѣе хлора, чѣмъ въ нормальномъ состояніи, и когда въ тоже время имѣются остальныя 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 амміякѣ, и по творожистому налету, получаемому на стеклянной палочкѣ, смоченной растворомъ азотно-кислаго серебра. Если такой воздухъ пропускать чрезъ растворъ азотнокислаго 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 кристалличенъ и растворимъ въ кипящей соляной кислотѣ, оба же другіе нерастворимы въ амміякѣ.

Если какое-либо сухое хлористое соединеніе хорошо смѣшать съ кислымъ хромокислымъ кали и затѣмъ подвергнуть перегонкѣ съ сѣрной кислотой, то выдѣляются желтобуро-красные пары, растворимые въ водѣ и дающіе съ амміякомъ желтый растворъ, въ которомъ можетъ быть открыта хромовая кислота.

Хлористый водородъ обыкновенно представляетъ безцвѣтный сильно кислый газъ, 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 алкоголѣ постепенно превращается въ хлористый этилъ. Водные растворы, обыкновенно называемые «соляной кислотой», безцвѣтны (продажная соляная кислота окрашена въ желтоватый цвѣтъ полуторохлористымъ желѣзомъ). Болѣе концентрированные растворы выдѣляютъ при стояніи на воздухѣ бѣлое облако. Оффицинальная соляная кислота, которая, впрочемъ, не соотвѣтствуетъ насыщенному раствору, имѣетъ удѣльный вѣсъ, равный 1,12, и содержитъ 24,5 % безводнаго хлористаго водорода. Продажная кислота содержитъ до 34 % (уд. в. 1,15—1,17); съ бо́льшей частію основаній соляная кислота даетъ хлористыя соединенія, которыя почти всѣ легко растворимы въ водѣ (за исключеніемъ уже упомянутыхъ солей: каломеля и соединеній со свинцомъ и серебромъ). (Содержаніе мышьяка въ продажной соляной кислотѣ!)

§ 569. *Количественное опредѣленіе* соляной кислоты происходитъ такъ, что серебренный осадокъ, полученный изъ извѣстнаго количества объэкта (предварительно сожженнаго), 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 мочею 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 организмомъ, въ которыхъ едва ли найдется какая-либо часть, несодержащая этой кислоты. Поэтому, хотя и возможно съ нѣкоторой увѣренностью доказать 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 объэктовъ. 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 объэктъ имѣетъ сильно кислую реакцію. Свободная кислота можетъ быть извлечена изъ объэкта 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. 455.—*Вёлера* и *Фрерикса* въ Annal. d. Chem. u Ph., т. 45, 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 глинозёма), необходимыя указанія сообщены уже при желѣзѣ (§§ 483 и 487) и алюминіѣ (§§ 504 и 509). Предварительно должно разрушить органическія вещества сжиганіемъ объэкта, 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 глинозёмъ) находится въ незначительномъ количествѣ, то изъ полученной вытяжки, послѣ прибавленія къ ней винно каменной кислоты, нашатыремъ, сѣрнокислой магнезіей и амміякомъ можно тотчасъ-же осадить фосфорную кислоту въ видѣ *фосфорнокислой амміяко-магнезіи*. Если этотъ осадокъ долженъ служить для *количественнаго опредѣленія*, то онъ долженъ быть промытъ амміячной водой (1 ч. оффицинальнаго амміяка на 3 чч. перегнанной воды), затѣмъ высушенъ, прокаленъ и взвѣшенъ. 100 чч. остающейся послѣ прокаливанія фосфорнокислой магнезіи соотвѣтствуютъ 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 магнезіяльной смѣсью даетъ такой-же осадокъ, какъ и фосфорная кислота (§ 361).

§ 573. Осадокъ фосфорнокислой амміяко-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 амміякомъ послѣ нѣкотораго нагрѣванія до 40° давать желтый осадокъ молибдено-фосфорнокислаго амміяка, который легко растворимъ въ избыткѣ амміяка, 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 концентрированнымъ 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 нейтрализована амміякомъ. Осадокъ этотъ легко растворимъ, какъ въ избыткѣ амміяка, такъ и въ разведенной азотной кислотѣ.

Ангидридъ фосфорной кислоты представляетъ отнепостоянную, 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 водой 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 пиро- и метафосфорной кислотъ (въ измѣнчивыхъ отношеніяхъ).

574. *О другихъ видоизмѣненіяхъ* фосфорной кислоты (пирофосфорная и метафосфорная кислоты) мы не считаемъ нужнымъ входить въ дальнѣйшія 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 альбуминаты, 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-

ложенія. Эти обстоятельства сильно затрудняютъ химическое открытіе уксусной кислоты; въ патологическихъ же измѣненіяхъ, производимыхъ ею, извѣстно очень мало характеристическихъ особенностей (впрочемъ, при употребленіи очень концентрированной кислоты заслуживаетъ вниманія студенистое размягченіе стѣнокъ желудка и пищевода); и потому въ настоящее время тогда только можно съ увѣренностію сказать объ ея присутствіи, когда она можетъ быть открыта въ большомъ количествѣ и въ довольно концентрированномъ состояніи въ массахъ, извергаемыхъ отплевываніемъ и т. д., или въ остаткахъ принятой пищи и проч.

§ 576. Посредствомъ перегонки она легко можетъ быть выдѣлена изъ такихъ объэктовъ, въ которыхъ находится въ свободномъ состояніи (§ 31). Если перегонка производится съ прибавленіемъ небольшаго количества сѣрной или фосфорной кислотъ, то можетъ быть выдѣлена и кислота, нейтрализованная уже основаніями. Изслѣдованіе на уксусную кислоту можетъ быть соединено съ изслѣдованіемъ на алкоголь, эѳиръ, нитробензинъ и т. д.

Если желаютъ избѣжать перегонки, то слѣдуетъ предпринять извлеченіе алкоголемъ. Впрочемъ, можно сначала настаиваніемъ съ алкоголемъ извлечь свободную уксусную кислоту вмѣстѣ съ нѣкоторыми растворимыми въ алкоголѣ солями ея (калійная соль и т. д.), нейтрализовать остатокъ и затѣмъ выпаренную алкогольную вытяжку подвергнуть перегонкѣ съ фосфорною кислотой. Тогда получится кислота въ болѣе чистомъ видѣ.

§ 577. Самая крѣпкая уксусная кислота (acid. acet. glac.) при обыкновенной температурѣ безцвѣтна, жидка и затвердѣваетъ между 0° и+4° въ кристаллическую массу, которая плавится только при+17°. Она кипитъ при 120° и имѣетъ уд. в 1,0531 (при 17°). Съ водой и алкоголемъ смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ. При разведеніи водою удѣльный вѣсъ ея возростаетъ до 1,0728 (80% гидрата) и постепенно снова падаетъ отъ дальнѣйшаго прибавленія воды. Уксусная кислота имѣетъ извѣстные характеристическіе запахъ и вкусъ; растворы ея имѣютъ кислую реакцію. Соли уксусной кислоты бо̀льшею частію растворимы въ водѣ; калійная соль растворима также легко въ алкоголѣ. Известковая, баритовая и свинцовая соли, будучи перегоняемы въ сухомъ видѣ, даютъ ацетонъ.

Реакціи:

1) Если часть дестиллята, полученнаго по § 576, обработать небольшимъ количествомъ полуторохлористаго желѣза, то въ

жидкости должно появиться кровянокрасное окрашиваніе, которое отъ прибавленія нѣсколькихъ капель ѣдкаго амміяка (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, выдѣляется 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 нагрѣваніи въ сухомъ видѣ съ мышьяковистой кислотой долженъ давать запахъ какодила.

3) Другая часть уксуснокислаго натра, будучи нагрѣта съ небольшимъ количествомъ алкоголя и сѣрной кислоты, обнаруживаетъ характеристическій запахъ уксуснаго эѳира.

4) Дестиллятъ, содержащій уксусную кислоту, не долженъ давать съ азотнокислымъ серебромъ никакого осадка или только въ очень концентрированномъ растворѣ можетъ выдѣлить перламутровоблестящіе кристаллы. При нагрѣваніи съ тѣмъ-же реактивомъ не должно происходить возстановленія серебра (отличіе отъ муравейной кислоты).

5) Концентрированный растворъ азотнокислой закиси ртути долженъ давать слюдообразный кристаллическій осадокъ, который при нагрѣваніи становится сѣрымъ отъ выдѣляющейся ртути.

§ 578. Находящаяся въ дестиллятѣ или извлеченная алкоголемъ *свободная* уксусная кислота можетъ быть опредѣлена титрованіемъ натроннымъ щелокомъ. Каждый кубическій сантиметръ нормальнаго натроннаго раствора (§ 558) соотвѣтствуетъ 0,06 грм. гидрата уксусной кислоты.

Виннокаменная и лимонная кислоты.

§ 579. *Виннокаменная кислота* (винная кислота, acidum tartaricum, sal essentiale tartari) также бо̀льшею частію разлагается въ организмѣ; только очень незначительныя количества ея снова находятся въ мочѣ въ видѣ виннокаменнокислой соли.

Точно также, какъ сказано выше, она только въ очень большихъ пріемахъ можетъ имѣть смертельное дѣйствіе; тоже самое, только въ еще бо́льшей степени можетъ быть сказано объ ея кислыхъ соляхъ, въ особенности о *кислomъ виннокаменнокислomъ кали* (tartarus depuratus, cremor tartari). Въ объэктѣ 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 уксусной кислотѣ; она также должна быть отъискиваема 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 объэктъ долженъ быть почти высушенъ и затѣмъ прокипяченъ съ крѣпкимъ спиртомъ (90% по Тр.). Спиртная вытяжка сгущается выпариваніемъ до $^1/_6$ объема, остатокъ раздѣляется на двѣ части, одна часть точно нейтрализуется углекислымъ кали, затѣмъ обѣ части снова смѣшиваются и жидкость, послѣ новой обработки небольшимъ количествомъ абсолютнаго алкоголя, ставится на нѣсколько часовъ въ холодномъ мѣстѣ. Кислая калійная соль виннокаменной кислоты должна по истеченіи этого времени, такъ какъ она очень трудно растворима въ спиртныхъ жидкостяхъ, выдѣлиться въ видѣ кристаллическаго осадка. Послѣдній 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 калійной соли при нагрѣваніи даетъ запахъ жженаго сахара (карамель). Она даетъ остатокъ углекислаго кали.

2) Другая часть, превращенная нейтрализаціей углекислымъ кали (должно избѣгать избытка) въ легкорастворимую нейтральную калійную 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 виннокаменнокислой соли.

3) Растворъ нейтральной калійной 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 виннокаменнокислой соли.

4) Кислое хромокислое кали уже на холоду постепенно возстановляется виннокаменной кислотой въ зеленую соль окиси хрома. Азотнокислое серебро даетъ бѣлый, при кипяченіи чернѣющій осадокъ. Хлористое золото въ теплотѣ возстановляется.

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 безцвѣтныхъ ромбическихъ кристаллахъ, несодержащихъ кристаллизаціонной воды. Она легко растворима въ водѣ (въ $^1/_2$ вѣсовой части холодной воды и еще легче въ кипящей). Водный растворъ ея имѣетъ кислый вкусъ и сильно кислую реакцію. Въ алкоголѣ она также растворима, въ эѳирѣ растворяется очень трудно. О томъ, что она можетъ быть извлекаема амиловымъ алкоголемъ изъ кислаго, а не изъ щелочнаго водянаго 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 нагрѣваніи она даетъ нѣсколько другихъ кислотъ, а также и такъ называемый нерастворимый ангидридъ виннокаменной кислоты.

Съ бо́льшей частію основаній виннокаменная кислота даетъ нейтральныя и кислыя соли. Болѣе важна кислая калійная соль по причинѣ трудной ея растворимости.

§ 582. Вышеописанный отдѣлительный способъ пригоденъ только для открытія свободной кислоты. При отравленіяхъ *винным камнемъ* можно бы попытаться отдѣлить часть соли отмучиваніемъ; если же желаютъ вполнѣ извлечь ее изъ объэкта, то лучше всего употреблять для этого воду съ прибавленіемъ щелочи, и изъ нѣсколько сгущенной вытяжки нейтральной виннокаменно-

кислой соли снова осадить уксусной кислотой кислую калійную соль.

Кислая калійная соль кристаллизуется въ безцвѣтныхъ твердыхъ 2 и 2-членныхъ кристаллахъ. Она растворима въ 240 чч. холодной и 15 чч. кипящей воды.

Нейтральная калійная соль (kali tartaricum, tartarus tartarisatus) получается въ безцвѣтныхъ кристаллическихъ призмахъ, которыя нѣсколько гигроскопичны и растворимы въ равномъ вѣсовомъ количествѣ холодной воды. Растворъ ея имѣетъ слабый соленый вкусъ и нейтральную реакцію. При прокаливаніи она также, какъ и предъидущая соль, оставляетъ углекислое кали.

Виннокаменнокислое натръ-кали (сегнетова соль, tartarus natronatus, natro-kali tartaricum) кристаллизуется въ большихъ, безцвѣтныхъ, ромбическихъ кристаллахъ съ 4 атомами кристаллизаціонной воды, вывѣтривающихся только при высокой температурѣ, при 38° плавящихся въ кристаллизаціонной водѣ. При прокаливаніи соль эта оставляетъ смѣсь углекислаго натра и углекислаго кали. Она растворима въ 2 чч. холодной и въ $^1/_2$ части теплой воды. Растворъ имѣетъ соленый вкусъ и нейтральную 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 каліемъ, даетъ осадокъ обыкновеннаго виннаго камня, тогда какъ въ растворѣ получается борнофтористый калій.

Виннокаменнокислое амміякъ-кали (tartarus ammoniatus) легко растворимо, при нагрѣваніи легко разлагается, при чемъ амміякъ улетучивается, и мало по малу остается только кислая калійная 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 нашатыря.

§ 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 калійной соли. Для производства реакціи, если только дѣйствительно имѣемъ дѣло съ отравленіемъ этой кислотой (для чего она должна быть употребляема въ большихъ пріемахъ),

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 $^1/_2$ вѣсовой части теплой воды. Въ алкоголѣ она трудно растворима, въ эѳирѣ 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 калійномъ щелокѣ и въ растворѣ хлористой мѣди.

2) Хлористый кальцій даетъ осадки только въ очень концентрированныхъ растворахъ (предварительно нейтрализованныхъ, но не пересыщенныхъ какимъ-либо основаніемъ). Осадки эти растворимы въ калійномъ щелокѣ.

3) Другая часть осаждается въ видѣ бѣлаго осадка изъ умѣренно концентрированнаго раствора уксуснокислой окисью свинца. Азотнокислое серебро производитъ осадокъ, растворимый въ кипящей водѣ.

4) Сѣрнокислое 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. Долевое выдѣленіе щавелевой кислоты съ мочею 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 изслѣдованія *Ціона* (Archiv. f. Anat. u. Phys., 1866, стр. 196). Объ отравленіи человѣка см. N. Repert. f. Pharm., т. 17, стр. 380.—Если Тардьё и Руссенъ утверждаютъ, что отравленіе кислымъ щавелевокислымъ кали примыкаетъ къ отравленію каліемъ, то такое мнѣніе остается на ихъ отвѣтственности.

известь въ мочѣ, камни, имѣющіе видъ тутовой ягоды) и которое мы принимаемъ вмѣстѣ съ пищей (щавель и т. д.).

§ 589. Для *открытія* щавелевой кислоты также извлекаютъ часть объэкта (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 находиться кислаго щавелевокислаго кали, нерастворимаго въ алкоголѣ). Профильтрованныя алкогольныя вытяжки выпариваются до-суха перегонкой на водяной банѣ и сухой остатокъ растворяется въ водѣ. И здѣсь Руссенъ предписываетъ обработку хининомъ (§ 554), а затѣмъ разложеніе известковой солью. Изъ щавелевокислой извести онъ освобождаетъ кислоту посредствомъ сѣрной кислоты.

§ 590. Профильтрованный водный растворъ служитъ для слѣдующихъ *реакцій*:

1) Будучи точно нейтрализованъ амміякомъ, онъ даетъ отъ прибавленія хлористаго кальція бѣлый, порошкообразный, *нерастворимый въ уксусной кислотѣ*, но растворимый въ соляной, осадокъ, который снова осаждается изъ солянокислаго раствора амміякомъ. Этотъ осадокъ, будучи отфильтрованъ и слегка прокаленъ безъ доступа воздуха, долженъ, не чернѣя, превратиться въ углекислую известь. 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 дастъ бѣлый осадокъ, легко растворимый въ азотной кислотѣ. Послѣдній при нагрѣваніи въ жидкости не буреетъ и не чернѣетъ, но даетъ взрывъ при нагрѣваніи въ сухомъ видѣ.

3) Изъ раствора хлористаго золота щавелевая кислота при кипяченіи выдѣляетъ металлическое золото въ видѣ желтовато-красныхъ блёстокъ.

[1]) Можно производить изслѣдованіе надъ остаткомъ отъ перегонки, служившимъ для испытанія на алкоголь, эвирныя масла и т. д.

4) Растворъ марганцовокислаго кали въ присутствіи небольшаго 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 алкоголѣ и сильно окрашивающей въ растворахъ синій лакмусъ. Если высушенные на воздухѣ кристаллы нагрѣвать, то они отчасти распадаются на углекислоту, окись углерода и воду, а отчасти улетучиваются, не разлагаясь. При нагрѣваніи съ концентрированной сѣрной кислотой они вполнѣ разлагаются на вышеназванные продукты распаденія. Щавелевая кислота можетъ быть извлекаема изъ ея (кислыхъ) водныхъ растворовъ взбалтываніемъ съ эѳиромъ и амиловымъ алкоголемъ.

§ 591. Какъ *corpus delicti*, при отравленіи щавелевой кислотой представляется часть известковаго осадка или, если удастся очищеніе самой кислоты, то часть послѣдней.

§ 592. Для *количественнаго опредѣленія* щавелевой кислоты щавелевокислую известь, полученную вышеописаннымъ способомъ изъ взвѣшеннаго количества объэкта, отфильтровываютъ, высушиваютъ и послѣ сжиганія фильтры *осторожно* прокаливаютъ 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 сильнаго прокаливанія помощію мѣха взвѣсить ѣдкую известь. 100 чч. послѣдней соотвѣтствуютъ 160,7 чч. гидрата щавелевой кислоты или 225 чч. кристаллизованной кислоты.

Меконовая кислота.

§ 593. О дѣйствіи меконовой кислоты не собрано еще никакихъ наблюденій; отравленій меконовой кислотой не было наблюдаемо. Къ помѣщенію ея здѣсь насъ побуждаетъ нахожденіе этой кислоты въ опіѣ и то обстоятельство, что тамъ, гдѣ доказано присутствіе алкалоидовъ опія, одновременное нахожденіе меконовой кислоты дозволяетъ съ нѣкоторой вѣроятностію заключить объ отравленіи опіемъ или однимъ изъ его фармацевтическихъ препаратовъ(extractum, acetum, tinctura opii и т. д.).

§ 594. Для *изслѣдованія* на эту кислоту также цѣлесообразно прежде всего извлечь объэктъ алкоголемъ съ прибавленіемъ соляной кислоты, какъ это описано было при щавелевой кислотѣ. Спиртныя вытяжки перегоняются на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока останется приблизительно $^1/_6$ 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 муравейной). Сухой остатокъ растворяется въ кипящей водѣ, процѣживается, фильтратъ освобождается взбалтываніемъ съ бензиномъ отъ нѣкоторыхъ красящихъ веществъ (меконовая кислота не переходитъ въ бензинъ). Водная жидкость нагрѣвается затѣмъ до кипѣнія и нейтрализуется магнезіей, и жидкость, фильтруемая кипящею, если нужно, выпаривается до небольшаго объема.

§ 595. По охлажденіи этотъ растворъ меконовокислой магнезіи долженъ *окрашиваться полуторохлористымъ желѣзомъ въ яркій кровянокрасный цвѣтъ*. Окрашиваніе не должно исчезать ни отъ прибавленія соляной кислоты, ни отъ нагрѣванія (отличіе отъ уксусной кислоты). Отъ прибавленія хлористаго золота оно также не должно исчезать (отличіе отъ роданистоводородной кислоты). Напротивъ, полухлористое олово, возстановляющее 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 нагрѣваніи 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 препятствовало-бы появленію важнѣйшихъ реакцій съ солями окиси желѣза. Если желаютъ попытаться получить часть меконовой кислоты въ неразложенномъ состояніи, напримѣръ, чтобы употребить ее, какъ *corpus delicti*, то объэктъ можно извлечь водой *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 алкоголѣ должна быть промыта чистой водой и затѣмъ выпарена. Остатокъ извлекается кипящей водой, 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 кристаллизаціонной воды, которую она теряетъ при 100°; при 150° она плавится. Въ холодной водѣ она трудно растворима, въ кипящей—легко. Въ алкоголѣ легко растворима, въ эѳирѣ—трудно.

Въ трупахъ меконовая кислота остается неразложенной лишь недолго.

Тринитрофеноловая 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 употреблять калійную соль (kali picronitricum).

Пикриновая кислота, употребленная внутрь, очень быстро распространяется въ тѣлѣ, что ясно слѣдуетъ изъ яркожелтаго, какъ бы иктеричнаго окрашиванія поверхности тѣла и изъ такого-же окрашиванія, 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 окрашиваніе. Только при нахожденіи такого окрашиванія есть основаніе производить изслѣдованіе на пикриновую кислоту. Ядъ удается 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 пріемовъ бо́льшая часть яда снова удаляется изъ тѣла съ мочею. При употребленіи смертельныхъ дозъ происходитъ разрушеніе красныхъ кровяныхъ тѣлецъ.

§ 597. Для *открытія* пикриновой кислоты въ частяхъ тѣла я кипячу объэктъ,— если нужно, измельченный,—со спиртомъ, содержащимъ соляную кислоту. Растворъ выпаривается на водяной банѣ, остатокъ растворяется въ кипящей водѣ, процѣживается и обработывается 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 нагрѣвать 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 амміякомъ, пока послѣдній снова извлечетъ красящее вещество, амміячную жидкость нагрѣвать въ фарфоровой чашкѣ и, наконецъ, выпаривать съ прибавленіемъ ціанистаго калія. Ему удалось посредствомъ

[1]) О предостереженіи прусскаго правительства отъ такого употребленія кислоты см. Berliner klinische Wochenschrift, 1865, № 37, стр. 378.

[2]) Объ опытахъ отравленія животныхъ этимъ веществомъ см. *Panna* и *Фёра*, Dissert. de effectibus ven. mat. amar., Weltheri, Тюбингенъ, 1827. — О медицинскомъ употребленіи см. *Эрба*, Die Pikrinsäure, Вюрцбургъ, Штагель, 1864. Далѣе, *Рулле*, Ein Beitr. z. Kenntniss einiger Bandwurmmittel, Диссерт., Дерптъ, 1867.

[1]) Arch. f. Pharm., 1873, т. 2, стр. 343.

въ хлороформѣ, бензинѣ и петролевомъ эѳирѣ безцвѣтны. Стифниновая кислота кристаллизуется въ шестисторонних призмахъ. При нагрѣваніи она взрываетъ еще легче, чѣмъ пикриновая кислота. Ціанистый калій въ растворѣ, содержащемъ ѣдкое кали, не окрашиваетъ ее въ бурый цвѣтъ; амміячный 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. Окрашиваніе сохраняется отъ прибавленія калійнаго щелока, но отъ прибавленія небольшаго количества сѣрной кислоты переходитъ въ желтое. Изъ подкисленнаго воднаго раствора хризаминовая кислота извлекается амиловымъ алкоголемъ, хлороформомъ и бензиномъ, но не петролевымъ эѳиромъ. Полученные такимъ образомъ растворы въ амиловомъ алкоголѣ, хлороформѣ и бензинѣ имѣютъ желтый цвѣтъ. Это окрашиваніе превращается при взбалтываніи раствора въ амиловомъ алкоголѣ съ чистой водой въ красное. Чтобы сообщить растворамъ въ хлороформѣ и бензинѣ красное окрашиваніе, должно взболтать ихъ съ очень разведеннымъ калійнымъ щелокомъ. При взбалтываніи этихъ растворовъ съ такимъ калійнымъ растворомъ кислота переходитъ въ послѣдній. Въ кипящей разведенной сѣрной кислотѣ хризаминовая кислота растворяется бурымъ цвѣтомъ. Вода осаждаетъ изъ охлажденной жидкости зеленый порошокъ. Концентрированная сѣрная кислота растворяетъ ее, причемъ происходитъ долевое разложеніе съ выдѣленіемъ фіолетоваго порошка. Кипяченіе кислоты съ умѣренно концентрированнымъ калійнымъ 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 калійнымъ щелокомъ и ціанистымъ каліемъ растворъ (разведенный) хризаминовой кислоты становится бурымъ (§ 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 пріемахъ 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 объэктахъ. Въ названіи дубильныхъ кислотъ заключается уже указаніе на характеристическое свойство бо́льшей 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 выдѣланную кожу. Впрочемъ, различныя дубильныя кислоты, чистыя или употребляемыя въ практикѣ въ видѣ содержащихъ ихъ частей растеній, имѣютъ различный составъ; и даже, помимо практическихъ и физіологическихъ сходствъ, до сихъ поръ, по крайней мѣрѣ, нѣтъ еще достаточныхъ основаній, чтобы считать ихъ *химически* однородными. Во всякомъ случаѣ должно замѣтить, что бо́льшая часть употребляемыхъ въ практикѣ видовъ дубильныхъ кислотъ принадлежитъ къ глюкозидамъ. Мы называемъ различные виды дубильныхъ кислотъ по ихъ происхожденію и, какъ на важнѣйшихъ представителей этого класса тѣлъ, укажемъ на дубильную кислоту турецкихъ и китайскихъ чернильныхъ орѣшковъ и на мало отличающіяся отъ нея кислоты изъ сумаха (rhus), миробалана, диридиви, лаблаха и, далѣе, на кислоты изъ коры сосны, дуба, вяза, ивы и другихъ растеній, 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 колоидныя 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, кристалличные 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 выдѣланной кожи. Объэктъ возможно совершенно высушивается и затѣмъ извлекается вышеозначенной жидкостью. Вытяжка, полученная послѣ настаиванія приблизительно въ теченіи 24 ч., послѣ процѣживанія подвергается перегонкѣ, а остатокъ обработывается 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, къ послѣдней операціи, при которой неизбѣжны 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 кислотахъ*, 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 подъ вліяніемъ 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 эѳиромъ. 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 нагрѣваніи онѣ выдѣляютъ закись мѣди.

2) Изъ растворовъ азотнокислаго серебра и хлористаго золота при нагрѣваніи возстановляютъ серебро и золото.

3) Съ уксуснокислыми солями свинца и мѣди также, какъ и со многими алкалоидами, даютъ аморфные осадки (коффейная 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 осаждаетъ бѣлыя дубильныя кислоты изъ ихъ растворовъ (дубильная кислота ревеня не осаждается).

§ 606. *Галлусовая кислота* раздѣляетъ съ дубильными кислотами способность окрашивать въ синій 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 предъидущею, но обладаетъ еще бо́льшею возстановляющей способностію. Она осаждаетъ, напримѣръ, изъ растворовъ солей закиси ртути тотчасъ-же металлическую ртуть и быстро возстановляетъ сѣрнокислую окись желѣза, даже въ спиртномъ растворѣ, въ соль закиси, корая выдѣляется въ кристаллическомъ видѣ. На кожѣ она производитъ бурыя пятна.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

(Цифрами указываются страницы книги).

Абсинтинъ 398.
Адскій камень 518.
— пятна отъ него 520.
Азотистая кислота 639.
Азотная кислота 637.
— какъ реактивъ 20.
— — на алкалоиды 182.
Азотноватая кислота 95.
Аколиктинъ 265.
Аконеллинъ 265.
Аконитинъ, отдѣленіе 266.
— свойства 266.
— отличіе отъ хинидина, цинхонина, атропина, гіосціамина 269.
— отличіе отъ кодеина 306.
— — отъ морфина 300.
— — отъ тебаина и папаверина 312.
— нахожденіе и дѣйствіе 263, 264.
Акты, осмотръ ихъ 6.
Ализариновыя чернила 582.
Алкалоиды 148.
— летучіе 43.
— физическія свойства 185 и 186.
— отношеніе къ реактивамъ группы 163, 164.
— отношеніе къ растворяющимъ и осаждающимъ 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.
Амиловый алкоголь, какъ реактивъ 23.
Амміякъ 35.
— мышьяковисто- и мышьяково-кислый 429.
— какъ реактивъ 22.
— янтарно-кислый, уксусно-кислый, углекислый, сѣрно-кислый 35, 42.
— кали, виннокаменнокислое 650.
Амміякъ въ воздухѣ и въ бѣлой осадочной ртути 40.
— молибденовокислый, какъ реактивъ, (прим.) 164.
— количественное опредѣленіе 40.
— азотнокислый, какъ реактивъ 22.
Амміячные квасцы 606.
Анемонинъ, анемониновая кислота и анемонолъ 392.
Анилиновыя краски 354.
Анилинъ 338, 341.
— отдѣленіе изъ смѣсей 340.
— отличіе отъ коніина и никотина 339.
— — — метатолуидина, псёйдотолуидина и толуидина 342.
— отличіе отъ стрихнина 343.
Антіаринъ (прим.) 230.
Анэстезирующія средства 49.
Апоморфинъ (прим.) 320.
Аргентанъ 576.
Атропинъ 160, 196, 252 и 254.
— отличіе отъ аконитина 269.
— — отъ бруцина, хинина, хинидина, цинхонина, эметина, стрихнина 261.
— отличіе отъ кодеина 306.
— — — морфина 300.
— — — наркотина 303.
— — — тебаина и папаверина 312.
— — — физостигмина 288.
Аурипигментъ 429, 472.
Баритъ, ѣдкій, углекислый, азотнокислый 615.
— хромокислый 595.
Барій 610 и сл.
— хлористый 615.
— отличіе отъ стронція и кальція 614.
Бензинъ 59.
— какъ реактивъ 23.
Берберинъ 245.
— отличіе отъ бруцина, хинина, цинхонина, хинидина, коффеина, кубебина, пиперина, стрихнина, теобромина 247.

Берберинъ отличіе отъ морфина 300.
— — отъ нарцеина 316.
Берлинская лазурь 83, 91.
Брауншвейгская зелень 544.
Бремерская синяя краска 544, 557.
Бромистый іодъ 123 и 130.
— калій 122.
— натрій 122.
— цинкъ и кадмій 122.
Бромистыя соединенія 122.
Бромъ 113, 117 и 118.
— вмѣстѣ съ іодомъ 129.
Бруцинъ 158, 161, 194, 216, 223.
— вмѣстѣ съ стрихниномъ 223.
— количественное опредѣленіе 223.
— отличіе отъ атропина и гіосціамина 261.
— — — берберина 247.
— — — хинина, хинидина, цинхонина 238.
— отличіе отъ эметина 248.
— — — морфина 300.
— — — наркотина 303.
— — — никотина и конеина 334.
— — — вератрина 277.
Бѣлена, сѣмена 252.
Ваннадій 500.
Введеніе 1.
Вератринъ 160, 190, 196, 274 и сл.
— отличіе отъ бруцина, хинина, стрихнина 277.
— отличіе отъ кольхицина 349.
— — — эметина 248.
— — — морфина 300.
— — — никотина и коніина 334.
Виннокаменная кислота 647.
— какъ реактивъ 23.
Винный камень 334, 649.
— съ бурой 650.
Винный спиртъ 54, 57.
— съ примѣсью древеснаго спирта 60.
Вино, содержаніе въ немъ свинца 60.
Виноградная кислота 650.
Висмутъ 559 и сл.
— основной хлористый 559.
— окись, основная азотнокислая и углекислая 559.
— препараты, содержащіе мышьякъ 563.
— отличіе отъ мышьяка, сюрьмы, золота, мѣди, ртути, олова 563.
— отличіе отъ кадмія 567.
Вишневая вода 75.
Віолинъ 355.
Вода 17.
— съ цинковыхъ крышъ 568.
Вода горькихъ миндалей 75 и 88.
— вишневая 75.
— гулярдова 531.
— лавровишневая 75 и 88.
— черемуховая 75.
Водка, примѣсь въ ней мѣди.
Водяной болиголовъ (прим.) 323.
Волосы, окрашенные свинцомъ, 323.
— окрашенные серебромъ 520.
Вольфрамъ 500.
Вопросы, предлагаемые эксперту-химику 7.
Восковыя свѣчи съ сурикомъ 527.
— съ киноварью 506.
Вырытые трупы 5.
Вѣнская красная краска 429.
Вѣнское тѣсто 429.
Гаванна, бурая краска 354.
Галиційскій камень 567.
Галловая кислота 664.
Галоиды 113.
Ганемапова проба вина (прим.) 538.
Гашишъ и гунжа (прим.) 320.
Геллеборинъ и геллебореинъ 284 (прим.). 368.
Генціана, горькое вещество, отличіе отъ пикротоксина 399.
Гидраты щелочей 616, 626.
Гидрастинъ (прим.) 245.
Гіосціаминъ 252, 262.
— отличіе отъ аконитина 269.
— — — кодеина 306.
— — — морфина 300.
— — — наркотина 303.
— — — папаверина и тебаина 312.
— — — физостигмина 288.
Глинозёмъ 601.
— гидратъ 601.
— двойная сѣрнокислая соль съ каліемъ 606.
— отдѣленіе отъ желѣза 590.
— — — фосфорной кислоты 601.
— сѣрнокислый 600.
— уксуснокислый 607.
Гнилостный ядъ (прим.) 229.
Горчичное масло, эеирное 93.
Горькое вещество вельтеровское и индиговое 656.
— квассіи. 399.
Граціолинъ 373.
Гремучая ртуть 373.
Гуммигутъ 395.
Гутти 395.
Даллеохинъ 354.
Датуринъ 252.
Дафнинъ 399.
Декстринъ, препятствуетъ ли онъ пробѣ на стрихнинъ? 212.
Дельфининъ 322.
— отличіе отъ кольхицина 349.
Дигиталеинъ 362, 365.
Дигиталинъ 159 (прим.), 190, 362.
Діализъ 29.
Донавановъ растворъ 505.
Дубильная кислота, какъ реактивъ на алкалоиды 175.
Дубильныя кислоты 661.
Дулькамаринъ (прим.) 350.
Дурманъ, сѣмена 262.

Жавелева вода 114.
Желѣзистоціанистый цинкъ 91.
Желѣзный купоросъ 582, 589.
— съ примѣсью мѣди, свинца, цинка, мышьяка 582 (прим.).
Желѣзо 582 и сл.
— азотнокислая и сѣрнокислая окись 589.
— возстановленное водородомъ 589.
— гидратъ окиси 583, 589.
— двойныя ціанистыя соединенія 75, 83, 584.
— закись 589.
— іодистое 131.
— количественное опредѣленіе 590.
— металлическое 588.
— окись 583, 589.
— основное углекислое 589.
— отличіе отъ хрома 596.
— — — мѣди 558, 590.
— — — никкеля и кобальта 582.
— — — глинозема, фосфорной кислоты, закиси марганца и окиси цинка 590, 591.
— полуторнохлористое 583, 590.
— — — какъ реактивъ 23.
— сѣрнистое 583.
— сѣрнокислая закись 582. 589.
— углекислое 589.
— фосфорнокислое, пирофосфорнокислое, уксуснокислое 589.
Жервинъ 274 (прим.), 282.
Животный уголъ (прим.) 205.
Жирныя масла 64.
Зелень: брауншвейгская шеелевская, шведская, швейнфуртская 429, 544.
Значеніе судебно-химическаго изслѣдованія 8.
Золотистая сѣра 487.
Золото 496, 497.
— закись, двойная сѣроватистокислая натронная соль 497.
— въ жидкости для гальваническаго золоченія 500.
— отличіе отъ ртути 518.
— — — серебра 524.
— — — висмута 563.
— соль Фордо 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.
— сѣрнистая 628.
— хромокислая 595.
— ѣдкая 626.
Иридій хлористый, какъ реактивъ на алкалоиды 174.
Испытаніе реактивовъ 17.
Іодистая ртуть 123.
— сѣра 123, 131.
Іодистый аммоній, — кадмій, — калій, — магній, — натрій, — цинкъ 123, 131.
— глицеринъ 123.
Іодистый аммоній калій, какъ реактивъ на алкалоиды 176.
— калій съ іодистымъ висмутомъ } какъ реактивы на алкалоиды. 168.
— калій съ іодистой ртутью } какъ реактивы на алкалоиды. 167.
— калій съ іодистымъ цинкомъ } какъ реактивы на алкалоиды. 170.
— мышьякъ 430.
— свинецъ 131, 531.
— этилъ 132.
Іодная настойка 123.
Іодный растворъ Луголя 123.
Іодныя пятна 129.
Іодъ 123.
Кадмій 564 и сл.
— бромистый —, хлористый —, іодистый —, сѣрнистый 564.
— количественное опредѣленіе 567.
— отличіе отъ мышьяка, сюрьмы, свинца, мѣди, ртути, серебра, висмута, олова 566.
— сѣрнокислая окись 564.
Какодиловая кислота 430.
Кали 616.
— азотнокислое 618.
— — — какъ реактивъ 23.
— виннокаменнокислое, нейтральное и кислое 650.
— гидратъ 626.
— — — какъ реактивъ 22.
— количественное опредѣленіе 621.
— мышьяковисто — и мышьяковокислое 429.
— пикриновокислое 656.
— сурьмянокислое, какъ реактивъ (прим.) 621.
— углекислое и кислое углекислое 627.
— хлорноватокислое 618.
— хромокислое, какъ реактивъ 174.
— — — нейтральное и двухромокислое 598.
— ѣдкое 626.
Калій бромистый 122.
— желѣзистоціанистый и желѣзоціанистый. 90 и 91.
— — — какъ реактивы на алкалоиды 171.
— іодистый 131.
— — — съ іодистымъ кадміемъ, какъ реактивы на алкалоиды 169.
— ціанистый 89.
— — — съ ціанистой мѣдью } какъ реактивы на алкалоиды. 171.
— — — съ ціанистой платиной } какъ реактивы на алкалоиды. 170.
— — — съ ціанистымъ серебромъ } какъ реактивы на алкалоиды. 171.
Калійные квасцы 606.
— препараты 616.
Каломель 501, 516.
Кальцій 624.
— отличіе отъ барія и стронція 614.
— сѣрнистый 628.
Камбожевая кислота 395.
Каменноугольное масло 71.

Камфора 64.
Канираминъ 216.
Кантаридинъ 159 (прим.), 380,—392.
— въ любовныхъ напиткахъ 390.
— отличіе отъ другихъ нарывныхъ средствъ 391.
— отличіе отъ сантонина 380.
Капсицинъ 395.
Кардолъ 395.
Картофель 349.
Каучукъ съ окисью цинка 349.
Квасцы 606.
Киноварь 515.
Кислота азотная 637.
— винокаменная 647.
— лимонная 650.
— мышьяковистая 467.
— синильная 89.
— сѣрная 634.
— уксусная 645.
— хлористоводородная или соляная 641.
Кицинъ 399.
Кобальтъ 576.
— отличіе отъ желѣза 582.
— — — цинка 581.
Кодеинъ 160, 196, 197, 303.
— отличіе отъ аконитина, атропина, хинидина, цинхонина, физостигмина 306.
— — — морфина 305.
— — — папаверина и тебаина 312 и 313.
Количественное опредѣленіе ядовъ; когда оно необходимо? 9.
Коллидинъ 154.
Колоквинты 394.
Колоцинтинъ 394 и 397.
Кольхицеинъ 347.
Кольхицинъ 161, 190, 345—349.
— отличіе отъ вератрина, дельфинина, коффеина, кубебина 349.
Конваллямаринъ 366.
Конвольвулинъ 394, 396.
Конидринъ (прим.) 323.
Коніинъ 322, 328.
— отличіе отъ анилина, бруцина, вератрина, курарина, никотина, папаверина, стрихнина, хинина, зметина 334.
Конопля индѣйская (прим.) 320.
Контрольное изслѣдованіе 4.
Коньякъ 61.
Коффеинъ 239, 241.
— отличіе отъ берберина 247.
— — — кольхицина 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.
— іодистый 130.
Крезиловый спиртъ. 74.
Кремницкая бѣлая краска 541.
Кремортартаръ 648.
Креозотъ 71.
— изъ буковаго дегтя 74.
Кровяныя соли: желтая и красная 75, 83, 90.
Кроцинъ 395.
Крѣпкая водка 395.
Ксантопикритъ (прим.) 245.
Кубебинъ 243.
— отличіе отъ берберина 247.
— — — кольхицина 349.
Кукольванъ 374.
Купоросное масло 634.
Купоросъ бѣлый 574.
— зеленый 589.
Кураре 224.
Курариновъ 224.
— отличіе отъ коніина 334.
— — — морфина 300.
— — — наркотина 316.
— — — стрихнина 214.
Лабарракова вода 114.
Лавровишневая вода 75 и 88.
Лактукарій (прим.) 320.
Лакъ 541.
Ландольфово ѣдкое тѣсто 497.
Латунь 568.
Ликоктонинъ 265.
Лимонная кислота 650.
— отличіе отъ винокаменной кислоты 651.
Липкій пластырь 541.
Лиственничная губка 393.
Литій 623.
Лѣонская красная и синяя краски 335.
Лобеліинъ 334.
Луженая посуда 495.
Лупулинъ 398.
Магнезія, какъ противоядіе 398.
— реактивъ 23.
— отличіе отъ марганца 594.
Магнезіяльная смѣсь (прим.) 23.
Маджента, красная краска 355.
Мазь ртутная сѣрая 355.
— свинцовая 541.
— сурьмяная.
— шпанскихъ мушекъ 380.
Маковыя головки 319.
Макъ (плоды) 289, 319.
Мараскино 76.
Марганецъ 591 и сл.
— количественное опредѣленіе 594.
— окись 599.
— отличіе отъ группъ мышьяка, мѣди, цинка 592.
— — — магнезіи 594.
— — — хрома 596.
— перекись 593.
Марганцовая кислота 594.
Масла эѳирныя 76.
Масло горькихъ миндалей 87.
— примѣсь нитробензина 70.
— сливочное; испытаніе на хромовую желтую краску 599.
— шпанскихъ мушекъ 380.
Меконовая кислота 655.
Мелое 381.
Менисперминъ 374.
Меніантинъ 399.
Меркуріалинъ 43 (прим.) 337.
Метавольфрамовая кислота, какъ реактивъ на алкалоиды 165.
Металлическіе яды; открытіе въ смѣсяхъ 408.
Метиловый алкоголь 58, 61.
Метилъ—коніинъ 333.
— и этилъ-стрихнинъ 211.
Миндаль 75.
Минеральныя кислоты 630.
Мирбановая эссенція 67.
Мирра 393.
Молибденъ 500.
Молочай 392.
Морфинъ 160, 161, 198, 289.
— отличіе отъ другихъ алкалоидовъ 300.
— — — салицина (прим.) 243.
— — — сангвинарина, популина, сирингина, папаверина и алкалоида чистотѣла 299.
— — — кодеина.
— — — наркотина 303.
— — — стрихнина 300.
— — — солянина 352.
Мускаринъ (прим.) 285.
Мыльный камень 626.
Мышьяковая кислота 471.
Мышьяковистая кислота 467.
Мышьяковистый водородъ 430, 438.
Мышьяковокислыя соли 472.
Мышьякъ 429.
— въ препаратахъ висмута 562.
— двусѣрнистый 472.
— количественное опредѣленіе 473.
— Краски, содержащія мышьякъ и отдѣланныя ими помѣщенія 437.
— красный 472.
— отличіе отъ висмута 563.
— — — кадмія 566.
— — — мѣди 557.
— — — ртути 458, 518.
— — — олова 443, 490, 492.
— — — серебра 524.
— — — сюрьма 454, 458, 462, 463, 481.
— — — хрома 596.
— смѣшеніе съ сѣрнистой и селенистой кислотами 438.
— трехсѣрнистый 472.
Мѣдная группа, отличіе отъ хрома 596.
Мѣдники, зеленое окрашиваніе ихъ волосъ (прим.) 546.

Мѣдный купоросъ 544.
— — въ хлѣбѣ 552.
Мѣдь 543 и сл.
— въ водкѣ, пищевыхъ веществахъ, лекарствахъ 553.
— въ обсахаренныхъ фруктахъ и т. д. 552.
— закись 544, 556.
— какъ реактивъ 23.
— количественное опредѣленіе 557.
— металлическая 555.
— — — отношеніе къ водѣ, амміяку, алкоголю, жирамъ, воздуху, разведеннымъ кислотамъ и т. д. 543, 544, 555.
— окись 543, 556.
— — гидратъ 544.
— — мышьяковистокислаю 429.
— — основная, углекислая и уксуснокислая 544.
— — углекислая, фосфорнокислая, мышьяковистокислая, сѣрнокислая, уксуснокислая 544, 557.
— — хромокислая 595.
— отличіе отъ желѣза 558.
— — — кадмія, мышьяка, олова, ртути, свинца, серебра, сюрьмы 557.
— отличіе отъ никкеля 581.
— сплавы 543.
— хлористая основная 544.
Напелинъ 265.
Наркотинъ 161, 162, 192, 196, 301.
— въ аконитѣ 265.
— отличіе отъ другихъ алкалоидовъ 303.
Нарцеинъ 161, 162, 192, 198, 314.
— отличіе отъ берберина и курарина 316.
Настойка (спиртная) калійная.
— Клапратова 589.
— іодная 123.
— тоническая Бестужева 589.
— шпанскихъ мушекъ 380.
Патрій 621.
Натронный гидратъ 626.
— какъ реактивъ 22.
Натръ азотнокислый 618.
— какъ реактивъ 23.
— кали винокаменнокислая соль 650.
— — углекислая соль (прим.) 612.
— мышьяковисто и мышьяковокислый 429.
— сантонино кислый 378.
— углекислый и кислый углекислый 627.
— ѣдкій 626.
Нейзильберъ 576.
Непалинъ 271.
Никкель 576.
— отличіе отъ желѣза 582.
— — — кобальта 578.
— — — мѣди 581.
— — — цинка 581.
Никотинъ 322, 326.
— отличіе отъ анилина, бруцина, вератрина, коніина, папаверина, стрихнина, хинина, зметина 334.

Нитробензинъ 67.
— въ ликёрахъ 70.
— отличіе отъ масла горькихъ миндалей 70.
Нитроглицеринъ 65.
Нитропрусидный натрій 92.
— какъ реактивъ на алкалоиды 171.
Облатки съ красками, содержащими мѣдь 544.
— свинцовыми красками 550.
Объэкты изслѣдованія; доставка ихъ и сохраненіе 1 и 2.
Окись азота 95.
— мѣди Радемахеровская 543.
— — сѣрнокислая 544.
— углерода 96, 103.
Оксиакантинъ (прим.) 245.
Оксигидратъ фенола 71.
Оксипикриновая кислота 659.
Олово 489 и сл.
— закись въ соединеніи съ натромъ 490
— отличіе отъ висмута 563.
— — — кадмія 566.
— — — мышьяка 490.
— — — ртути 518
— — — серебра 524.
— — — сурьмы 490, 494.
— хлористое 496.
— содержащее свинецъ 489, 494.
— сѣрнистое 490.
— хлорное 490.
Оловянная посуда 495.
— соль 496.
Омегъ, плоды 334.
Опилки желѣзныя 589.
Опій 289, 290, 319.
— алкалоиды 289.
Осажденіе металловъ сѣроводородомъ 424.
Отдѣлительныя способы для изслѣдованія на яды, общія понятія 11, 423.
Палладій хлористый, какъ реактивъ на алкалоиды 174.
Папаверинъ 160, 162, 192, 197, 308 и 311.
— отличіе отъ наркотина, тебаина, теобромина 312.
— — — коніина и никотина 334.
Параменисперминъ 374.
Переизслѣдованіе 4.
Перецъ испанскій 395.
Персико 76.
Петролевый эѳиръ 58.
Печень сюрьмяная 476.
Пиво; изслѣдованіе на пикриновую кислоту
— — — пикротоксинъ 374.
— схема изслѣдованія 400.
Пинкова соль 490.
Пиколинъ 154.
Пикриновая кислота 656.
— — какъ реактивъ на алкалоиды 175.
— — отъ сантонина 380.
Пикротоксинъ 374.
— отличіе отъ горькихъ веществъ генціаны, квассіи и хмѣля, отъ морфина, стрихнина, теобромина 377.
Пикротоксинъ отличіе отъ сантонина 378.
Пиперинъ 243.
— отличіе отъ берберина 247.
Пирогалловая кислота 664.
Плавиковая кислота 94.
Пластырь свинцовый 531.
— сюрьмянной 476.
— шпанскихъ мушекъ 380.
Платиновая группа 500,
Популинъ (прим.) 243.
Порохъ 618.
Поташъ 627.
Правила для судебно-химическихъ изслѣдованій 1.
Предварительная обработка объэкта изслѣдованія 11.
Предварительныя пробы 25.
Протоколъ судебно-химическаго изслѣдованія 3.
Пурпуринъ 355.
Раздѣленіе объэкта изслѣдованія 14.
Разрушеніе органическихъ веществъ 410.
Рвотный камень 486.
— вмѣстѣ съ стрихниномъ 212.
Рёадинъ 317.
Реактивы для судебно-химическихъ изслѣдованій 17.
Реальгаръ 429, 472.
Ринманова зелень 568.
Роданистый аллилъ 93.
— аммоній 93.
— калій 92, 93.
— — какъ реактивъ на алкалоиды 173.
Рожки 405.
Розеинъ 355.
Ромъ 61.
Ртутная амальгама для зубной пломбы 513.
Ртутные пары 505.
Ртутныя обкуриванія 505.
Ртуть 501. и сл.
— двухлористая (сулема) 501, 516.
— закись 515.
— — ганнеманова 501, 515.
— — азотнокислая 501, 516.
— іодистая (одно- и дву-) 131, 501, 508.
— — съ іодистымъ каліемъ, какъ реактивъ на алкалоиды 167.
— металлическая 501, 513.
— метиловая 501.
— однохлористая (каломель) 501, 516.
— — какъ реактивъ на алкалоиды 174.
— окись 501, 515, 517.
— — азотнокислая 501, 516.
— осадочная бѣлая 501.
— — ганнеманова 501.
— — красная 501, 515.
— отличіе отъ висмута 563.
— — — золота 518.
Ртуть отличіе отъ кадмія 566.
— — — мѣди 557.
— — — мышьяка, олова, сюрьмы 518.
— — — серебра 524.
— роданистая 92, 93.
— сантонново-кислая (прим.) 378.
— сѣрнистыя соединенія 501, 516.
Рубидій 621.
Сабадиллинъ 278,
Сабатринъ 278.
Сабуръ 394.
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.
— — — ; отличіе отъ сѣрнокислаго барита (прим.) 615.
— окись уксуснокислая 531, 541.
— — фосфорнокислая 531, 541.
— — хромокислая 531, 541, 598.
— отличіе отъ висмута 563.
— — — кадмія 566.
— — — мѣди 557.
— отношеніе къ водѣ 527.
— перекись 531, 542.
Свинцовая глазурь 531, 538.
— дробь для очистки стклянокъ 530.
— посуда кухонная 530.
Свинцовые силикаты 531.
Свинцовый глётъ 540.
— сахаръ 531.
— — въ винѣ 530, 538.
Свинцовыя бѣлила въ мукѣ 530.
— трубы и резервуары для проведенія воды 527, 537.
Сегнетова соль 650.
Селитра 617, 618.
— кубическая 618.
Сенегинъ 372.
Серебреніе гальваническое 512.
Серебро 518 и сл.
— металлическое 255.
— окись азотнокислая 518, 526.
— — азотнокислая и сѣрнокислая, какъ реактивы 23.
— окись азотнокислая съ азотнокислымъ амміякомъ 519.
— отличіе отъ висмута 563.
— — — золота, мышьяка, олова, ртути и сюрьмы 524.
Серебро отличіе отъ кадмія 567.
— — — мѣди 557.
Серебренный глётъ 557.
Серебренныя 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.
— отличіе отъ морфина 352.
Сольферино, красная краска 353.
Соляная кислота 641.
— какъ реактивъ 19.
Спартеинъ 336.
Спеціяльная часть 25.
Спорынья 405.
Способъ Велера 416.
— Веррикена 422.
— Грэма 418.
— Гуземанна (прим.) 156.
— Дэнгера и Фландина 418.
— Драгендорфа 158.
— Дюфло-Гирша 417.
— Зибольда-Вёлера 420.
— Отто 417.
— Пролліуса (прим.) 156.
— Роджерса и Гирдвуда (прим.) 155.
— Стаза 152.
— Томаса (прим.) 156.
— Фрезеніуса-Бабо 410.
— Шнейдера 416.
— Шнейдера и Файфа 418.
— Эрдмана-Уэляра 157.
Стафизагринъ 322.
Стекло сюрьмяное 485.
— содержащее свинецъ 541.
Стафниновая кислота 659.
Стрихнинъ 158, 194, 196, 200 и сл.
— отличіе отъ анелина 343.
— — — атропина (гіосціамина) 261.
— — — берберина 247.
— — — бруцина 223.
— — — курарина 214.
— — — метилстрихнина и этилстрихнина 211.
— отличіе отъ морфина 300.
— — — никотина и конеина 334.
— — — хинина, хинидина, цинхонина 238.
— отличіе отъ эметина 248.
Стронцій, отличіе отъ барія и кальція 614.
Сулема 501, 516.
Сургучъ съ сурикомъ 506 (прим.), 527.
Сурикъ 531, 541.
Сюрьма 475, 476.
— количественное опредѣленіе 488.

Сюрьма окись 485.
— осажденіе сѣроводородомъ 426, 478.
— отличіе отъ висмута 563.
— — — кадмія 566.
— — — мышьяка 454, 458, 463, 481.
— — — мѣди 557.
— — — олова 484, 491, 492.
— — — ртути 518.
— — — серебра 524.
— — — хрома.
— хлористая 488.
Сюрьмяная киноварь 486.
Сюрьмянистая кислота 485.
Сѣрная кислота 634.
— какъ реактивъ 18.
— — — на алкалоиды 177.
Сѣрнистая кислота 111.
— ртуть, черная 516.
— сюрьма (трехсѣрн. и пятисѣрнист.) 487.
Сѣрнистый аммоній, какъ реактивъ 22.
— кальцій, натрій, мышьякъ, калій 628.
— мышьякъ желтый 472.
— свинецъ 531.
— углеродъ 54, 59.
Сѣрнистыя щелочи 628.
Сѣроводородъ 108.
— какъ реактивъ 20.
Табакъ 323.
Таллій 607.
Тебаинъ 160, 197, 306, 307.
— отличіе отъ аконитина, атропина, гіосціамина, кодеина, морфина, физостигмина, хинидина, хинина, цинхонина 312.
Теобромининъ 239, 242.
— отличіе отъ берберина 247.
— — — морфина 300.
Титанъ 500.
Триметиламинъ въ спорыньѣ 405.
Тринитрокарболевая кислота 656.
Тринитрофеноловая кислота 656.
Турнбулевая лазурь 83.
Углекислота 96.
— въ воздухѣ 99.
— въ крови 98.
Уксусная кислота 645.
— какъ реактивъ 20.
Уксусный эѳиръ 59.
Уксусъ, содержащій мѣдь 545.
Упасъ, тіете 200.
Уранъ (соединенія) 599.
Урари 224.
Фараоновы змѣи 92.
Фениловая кислота 71.
— алкоголь 71.
Физостигминъ 160, 196, 284 и сл.
— отличіе отъ аконитина, атропина, гіосціамина, хинидина, цинхонина 288.
— — — кодеина 306.
— — — морфина 300.
— — — тебаина и папаверина 312.
Фильтровальная бумага 24.
Фосфористая кислота 135.
— какъ реактивъ 517.
Фосфористый водородъ 146.
— калій, кальцій, натрій 146.
Фосфорная кислота 643.
— видоизмѣненія ея 645.
— отдѣленіе отъ глинозёма 601.
— — — желѣза 599.
Фосфорное тѣсто 145.
Фосфорно-вольфрамовая кислота, какъ реактивъ 166.
— молибденовая кислота, какъ реактивъ 164.
— сюрьмяная кислота, какъ реактивъ 166.
Фосфорноватистокислыя соли 145.
Фосфорныя спички 145.
Фосфоръ 132.
— красный 148.
Фрёде, реактивъ— 180.
Фтористоводородная кислота 94.
Фтористый кремній 94.
Фуксинъ 355.
Характеристическія свойства металлическихъ ядовъ 429.
Хинидинъ 231, 235.
— отличіе отъ аконитина 269.
— — — атропина 261.
— — — кодеина 306.
— — — морфина 300.
— — — папаверина и тебаина 312.
— — — физостигмина 288.
Хининъ 231, 233.
— мышьяковисто-и мышьяковокислый.
— отличіе отъ атропина (гіосціамина) 261.
— — — берберина 247.
— — — бруцина 238.
— — — вератрина 277.
— — — кодеина 306.
— — — кониина и никотина 334.
— — — морфина 300.
— — — хинидина и цинхонина 238.
— — — эметина 248.
— препятствуетъ ли онъ реакціи на стрихнинъ 213, 238.
Хинная корка (алкалоиды) 231.
Хинопининъ 239.
Хлоралъ-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.
— известь 114, 117.
Хлорноватокислое кали 618.
Хлороазотноватый ангидритъ 96.
Хлороформъ 50 и 51.
Хлоръ 113.
— вмѣстѣ съ бромомъ 121.

Хлоръ вмѣстѣ съ іодомъ 128.
Хлѣбъ, изслѣдованіе на квасцы 602.
— мѣдный купоросъ 552.
Хмѣль (горькое вещество), отличіе отъ пикротоксина 374.
Хризаминовая кислота 660.
Хризофановая кислота, отличіе отъ пикриновой кислоты 659.
Хромовая желтая краска 599.
— красная 598.
— оранжевая 590.
— кислота 595, 598.
Хромъ 593 и сл.
— отличіе отъ другихъ металловъ 598.
Цафферъ 576.
Цезій 621.
Цинковая жесть для кровли 568.
Цинковый цвѣтъ 574.
Цинковыя бѣлила 574.
Цинкъ 567 и сл.
— въ продажномъ оловѣ 495.
— іодистый 131, 567.
— какъ реактивъ 23.
— металлическій 568, 574.
— окись 568, 574.
— — основная валерьяновокислая, сѣрнокислая, 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.
Цинхонининъ 231, 236.
— отличіе отъ аконитина 269.
— — — атропина 261.
— — — берберина 247.
— — — кодеина 306.
— — — морфина 300.
— — — тебаина и папаверина 312.
— — — физостигмина 288.
— препятствуетъ-ли онъ пробѣ на стрихнинъ 213.
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.
— калій 75, 83, 87, 89.
Ціанистый калій вмѣстѣ съ кровян. солями 84.
— натрій 83.
— цинкъ 75, 83, 87, 90.
Ціанистыя двойныя соединенія 73, 83.
Ціанъ 74.
Чероковый кобальтъ 466.
Чернила 582.
— зеленыя (прим.) 544.
— симпатическія 577.
— синія 91.
— для мѣтокъ бѣлья 518.
Чилибуха (алкалоиды) 200.
Чилійская селитра 618.
Шафранъ 395.
Швейнфуртская зелень 429, 470.
Шмальта 472, 576.
Шпанскія мушки, летучее вещество 380.
— надкрылья 391.
Щавелевая кислота 652.
— въ чернилахъ 652.
— отличіе отъ лимонной и виннокаменной кислотъ 653.
Щелочи кислыя углекислыя 628.
— кремнекислыя 618, 628.
— свободныя и ѣдкія 626.
— углекислыя 627.
Щелочныя земли 609.
Ѣдкая известь 626.
Ѣдкій амміакъ 35, 42.
— баритъ 615.
Ѣдкое кали и ѣдкій натръ 626.
Эзеринъ 284.
Экболинъ 405.
Элаилъ хлористый 52.
Элатеринъ 395, 397.
Эметинъ 247.
— отличіе отъ атропина (гіосціамина) 261.
— — — бруцина, вератрина, стрихнина и хинина 248.
— — — кониина и никотина 334.
— — — морфина 300.
— — — наркотина 303.
Эрготинъ 405.
Эрдмановскій реактивъ на алкалоиды (прим.) 179.
Эриколинъ 399.
Эѳирныя масла 49, 62.
Эѳиръ 54, 57.
— Арановъ 52.
— какъ реактивъ 18.
— уксусный 54, 59.
Яды въ организмѣ 5.
Ялапная смола 396.
Ямаицинъ (прим.) 245.