

000000

4VA-1374

Q. 1558

Die  
gerichtlich-chemische  
Ermittelung von Giften

in

Nahrungsmitteln, Luftgemischen, Speiseresten,  
Körpertheilen etc.

Von

**Dr. Georg Dragendorff,**

Ord. Professor der Pharmacie an der Universität Dorpat

Mit in den Text gedruckten Holzschnitten.

Dritte völlig umgearbeitete Auflage.

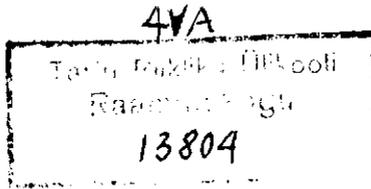


Göttingen,

Vandenhoeck und Ruprecht's Verlag.

1888.

Das Übersetzungsrecht wird vorbehalten.



## Vorrede zur dritten Auflage.

In vielen Staaten überträgt das Gesetz die Ausführung solcher chemischen Untersuchungen, welche zum Nachweise einer stattgehabten Vergiftung dienen sollen, den Apothekern oder Gerichtschemikern, die Verwerthung der von ihnen gewonnenen Resultate den medicinischen Behörden. Ich beabsichtigte, als ich die erste Auflage des vorliegenden Werkes erscheinen liess, einen Wegweiser für die Lösung der oben bezeichneten Forderungen zu bieten.

Als meine Aufgabe betrachtete ich es, die wichtigeren Methoden, welche die Wissenschaft gegenwärtig zur Abscheidung und Nachweisung eines Giftes besitzt, zusammenzustellen, ihre Vorzüge und Mängel, namentlich den Grad ihrer Zuverlässigkeit, so wie sie bei praktischem Gebrauche erkannt wurden, zu besprechen.

Principiell gegen jeden gesetzlichen Zwang hinsichtlich der Wege, welche zur Ermittlung eines Giftes eingeschlagen werden sollen, war ich weit davon entfernt, Schemata aufstellen zu wollen, denen der Expert blindlings folgen sollte. Es war und ist mir im Gegentheile darum zu thun, den Leser zum Prüfen der bezüglichlichen Fragen aufzufordern und ihm nur die Auswahl der Methode, die Verfolgung des gewählten Weges zu erleichtern.

Besonderes Gewicht habe ich darauf gelegt, den chemischen Experten bei Ausnutzung seiner gewonnenen Resultate zu leiten, überhaupt anzudeuten, wie weit er dieselben verwerthen darf. Vielleicht, dass Mancher die Function, welche ich dem Chemiker einräume, zu eng begrenzt findet. Mir war es aber wichtig, ihn vor den Einwänden und Angriffen sicher zu stellen, die eine geschickte Vertheidigung nur zu oft gegen das von ihm abgegebene Gutachten erhebt. Jede Competenzübertretung, welche sich der Chemiker zu Schulden kommen lässt, kann zum Angriffspunkte werden, von wo aus auch die berechtigten Schlüsse, die er gezogen hat, verdächtigt und in den Augen Derer, die schliesslich das Urtheil fällen sollen, entwerthet werden.

Da ich dieses zu praktischem Gebrauche bestimmte Buch vorzugsweise für Solche geschrieben habe, bei denen ich die Grundbegriffe der Chemie und Toxicologie als bekannt voraussetze, so habe ich theoretische Erörterungen vermieden. Auch eine genügende Bekanntschaft mit den Grundsätzen und Manipulationen der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse durfte ich erwarten. Es wurden

deshalb besonders die Methoden berücksichtigt, welche den Zweck haben, einen oder mehrere in kleiner Menge vorhandene giftige Stoffe aus grossen Mengen eines Gemisches abzuscheiden und ihre Natur zu ermitteln.

Für mich war dabei der Gedanke maassgebend, dass auch complicirtere Fälle vorkommen können, dass man auf sie vorbereitet sein muss. Es war und ist ferner meine Ansicht, dass unter den für forensische Untersuchungen benutzten Methoden immer diejenige den Vorzug verdient, welche ebensowohl ein vorhandenes Gift wie mehrere mit ihm gleichzeitig anwesende Gifte erkennen lässt. In dieser Ueberzeugung suchte ich nach einem Verfahren, welches möglichst viele Gifte abscheiden, dieselben dann aber auch von einander trennen lässt. Auch glaube ich, dass bei dem Fehlen charakteristischer Reactionen für einzelne Gifte oft der Weg, auf welchem sie gewonnen wurden, einen Ersatz für die fehlende Reaction bietet.

Die Wirkungsweise der einzelnen Gifte glaubte ich nicht unberücksichtigt lassen zu dürfen, war indessen weit davon entfernt, ein erschöpfendes Bild derselben geben zu wollen. In der Regel habe ich besonders diejenigen Symptome angedeutet, die auch nach dem Tode noch eine Zeit lang sichtbar bleiben. Eingehender habe ich Umstände berührt, die über die Vertheilung des Giftes im Körper höherer Thiere ermittelt worden sind, die also eine Antwort auf die Frage gestatten, in welchem Körpertheile bei geschehener Vergiftung der Stoff angetroffen wird. Ausführlicher habe ich für organische Gifte diesen Gegenstand in meinen „Beiträgen zur gerichtlichen Chemie“ behandelt. Dem im Jahre 1871 erschienenen Bande desselben habe ich seitdem mehrere in der Pharm. Zeitschr. f. Russland abgedruckte Fortsetzungen — Referate über gerichtlich-chemische Dissertationen meiner Schüler — folgen lassen.

Wir entbehren zur Erkennung einzelner Gifte bisher der charakteristischen chemischen Reactionen. Um sie als Das darzuthun, was sie sind, bedürfen wir physiologischer Experimente, die besser vom Mediciner, als vom Chemiker angestellt werden. Ich habe mich durch diesen Umstand von einer Besprechung solcher Gifte nicht abhalten lassen: haben wir doch auch für diese die Aufgabe, sie so weit zu isoliren, dass man sie zu physiologischen Versuchen anwenden kann. Dagegen bin ich auf die Ausführung des physiologischen Experimentes nicht oder nur kurz eingegangen.

Wenn ich in einer Einleitung die wichtigeren allgemeinen Gesichtspunkte, die für Anstellung gerichtlich-chemischer Untersuchungen

gelten, vorgeführt habe, so habe ich mich doch gescheut, diesen Abschnitt zu weit auszudehnen. Ebenso habe ich bei Besprechung der zur quantitativen Bestimmung eines Giftes dienenden Methoden mich auf das Nothwendigste beschränkt.

Für die wohlwollende Beurtheilung, welche mein Buch in der Literatur gefunden, danke ich bestens.

So sprach ich mich aus, als ich die zweite Auflage dieses Buches bearbeitet hatte. Ich füge hinzu, dass ich in dieser dritten Auflage wiederum nicht nur zahlreiche von mir gemachte Erfahrungen, sondern auch die in den letzten Jahren von anderen Forschern aufgefundenen Thatsachen aus dem Gebiete der gerichtlichen Chemie ausgenutzt habe.

Wenn, wie jeder Sachverständige weiss, in den letzten Jahren das Material ausserordentlich angewachsen ist, so habe ich mich bemüht, einer zu bedeutenden Ausdehnung dieses Buches durch Vornahme von Kürzungen vorzubeugen. Dass ich nicht unterlassen habe, den neuerdings gesammelten Erfahrungen über Fäulnissalkaloide und verwandte Substanzen Rechnung zu tragen, brauche ich wohl kaum besonders hervorzuheben. Als Abschnitte, welche für diese Auflage neu bearbeitet, resp. wesentlich erweitert sind, nenne ich ausserdem diejenigen über Chloral, Jodoform, Aceton, Xanthogensäure, äth. Oele, Phenol, Naphtol, Kohlenoxyd, Phosphor, Alkaloide überhaupt, Strychnos-, Gelsemium-, Quebracho-, Pereiro-, China-, Berberideen-, Aconit-, Delphinium-, Veratreen-, Opium- und Schöllkrautalkaloide, Caffein, Theobromin, Piperin, Cocain, Mydriatica, Pilocarpin, flüchtige Alkaloide und Amide, namentlich die bei der Fäulniss auftretenden Fettamide, Anilin und die Toluidine, Antipyretica wie Antipyrin, Antifebrin u. A., Chinolin, Picolin, Pyridin, Saccharin, Colchicein, Solanin, über Theerfarben, Herzgifte, Pikrotoxin, Santonin, Anemonecamphor, Cardol, Convolvulin und Jalapin, Aloë, Colocynthin und Elaterin, über Bitterstoffe als Bierbeimengungen, Mutterkorn, Arsen, Zinn, Quecksilber, Salicylsäure, Benzoësäure, Resorcin und andere Antiseptica.

Für Diejenigen, welche nach meiner Methode Alkaloide und andere organische Gifte aufsuchen wollen, mag hier schliesslich noch die Bemerkung Platz finden, dass ich die Worte „Benzin“ und „Benzol“ auch jetzt noch als gleichbedeutend verwende und dass deshalb, wo eines derselben gebraucht wurde, stets das wahre Steinkohlenbenzol (Siedep. 80°) gemeint ist.

Dorpat, im August 1888.

**Der Verfasser.**

# Inhalt.

	Seite
Einleitung . . . . .	1
Allgemeine Regeln. S. 1. — Zweck gerichtlich-chemischer Untersuchungen. §. 1. S. 1. — Objecte derselben. §. 2. S. 1. — Versendung und Aufbewahrung derselben. §. 3. S. 1. — Zeugen bei Anstellung der Untersuchung. §. 4. S. 2. — Protokoll und Corpus delicti. §. 5. S. 3. — Superrevision. §. 6. S. 3. — Objecte bei Untersuchung von Leichen. §. 7. S. 3. — Cauteleu bei Untersuchung exhumirter Leichen. §. 8. S. 3. — Eintheilung der Objecte zu den verschiedenen Proben. §. 9. S. 4. — Kann der Expert Einsicht in die Acten verlangen? §. 10. S. 4. — Fragen, die der Expert beantworten kann? §. 11. S. 5. — Werth der gerichtlich-chemischen Analyse für den Richter. §. 12. S. 6. — Methoden zur Untersuchung auf Gifte. §. 13. S. 8. — Gesichtspunkte bei Auswahl der Methoden. §. 14. S. 8.	
Specieller Theil . . . . .	13
A. Vorproben . . . . .	13
Beschreibung derselben. §. 15. S. 13. — Ausnutzung derselben. §. 16. S. 17. — Welche Stoffe sind nach dem Ausfall derselben zu berücksichtigen? §. 17. S. 18.	
B. Verfahren zur Abscheidung und Erkennung der einzelnen Gifte . . . . .	18
Vorbemerkungen . . . . .	18
Reihenfolge, in welcher auf die verschiedenen Gifte zu untersuchen ist. §. 18. S. 18.	
I. Gifte, welche durch Destillation aus dem Untersuchungsobjecte abgeschieden werden . . . . .	19
Allgemeines . . . . .	19
Aufzählung der hiehergehörigen Körper. §. 19. S. 19. — Unterabtheilungen. §. 20. S. 19.	
a. Körper, welche aus alkalischer Flüssigkeit destillirt werden . . . . .	19
Ammoniak . . . . .	19
Allgemeines. §. 21. S. 19. — Nachweisung des freien Ammoniaks. §. 22. S. 21. — Nachweisung des gebundenen. §. 23. S. 22. — Corpus delicti. §. 24. S. 23. — Vergiftung mit Ammoniakgas. §. 25. S. 23. — Ammoniumpräparate. §. 26. S. 24.	
Flüchtige amidische Substanzen . . . . .	24
Nachweisung etc. §. 27. S. 24.	
b. Körper, welche besser aus angesäuerter Mischung destillirt werden . . . . .	25
Abscheidung. §. 28. S. 25. — Schema zur Unterscheidung der hiehergehörigen Gifte. §. 29. S. 26.	
Anaesthetica, Alkohole, Aetherische Oele . . . . .	28
Allgemeines. S. 28. — Abscheidung. §. 30. S. 28.	
Chloroform etc. . . . .	29
Nachweisung. §. 31. S. 29. — Eigenschaften und Erkennung im Blute. §. 32. S. 30. — Elaylchlorür, Aran's Aether, Chloräthyliden. §. 33. S. 31. — Chloralhydrat. §. 34. S. 32. — Jodoform, Abscheidung. §. 35. S. 33. — Reactionen desselben. §. 36. S. 33.	

	Seite
Alkohol, Aether, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Benzin etc. . . . .	34
Nachweisung. §. 37. S. 34. — Corpus delicti. §. 38. S. 36. —	
Eigenschaften des Alkohols und Aethers, quant. Best. §. 39.	
S. 36. — Concentration des in den Körper gebrachten Alkohols.	
§. 40. S. 37. — Aceton im Harn etc. §. 41. S. 37. — Benzin,	
Petroleumäther, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Xanthogenate,	
Sulfo-carbonat, Amylnitrit. §. 42. S. 38. — Fremde Bestand-	
theile einer alkoholischen Flüssigkeit. §. 43. S. 39. — Fusel,	
namentlich Amylalkohol. §. 44. S. 40.	
Methylalkohol . . . . .	41
Als Verfälschung des Weingeistes. §. 45. S. 41.	
Aetherische Oele und Thymol . . . . .	42
Aufscheidung. §. 46. S. 42. — Vegetabilien mit ätherischen	
Oelen. §. 47. S. 45. — Camphor. §. 48. S. 45. — Naphthalin.	
§. 49. S. 46.	
Anhang I über fette Oele . . . . .	46
Abscheidung. §. 50. S. 46.	
Anhang II über Nitroglycerin . . . . .	46
Allgemeines, Wirkungen. §. 51. S. 46. — Abscheidung. §. 52.	
S. 47. — Erkennung. §. 53. S. 47. — Wo zu suchen? §. 54. S. 47.	
Nitrobenzin . . . . .	48
Eigenschaften. §. 55. S. 48. — Wirkung etc. §. 56. S. 48. —	
Resorption (Azobenzol). §. 57. S. 49. — Nachweisung. §. 58.	
S. 49. — Reactionen. §. 59. S. 50. — Unterscheidung von	
Bittermandelöl. §. 60. S. 50. — Nitrobenzin im Branntwein.	
§. 61. S. 50.	
Phenol und Kreosot . . . . .	50
Allgemeines. §. 62. S. 51. — Abscheidung aus Gemengen.	
§. 63. S. 53. — Eigenschaften. §. 64. S. 53. — Kreosot,	
Naphthol. §. 65. S. 55.	
Giftige Cyanverbindungen, namentlich Blausäure . . . . .	56
Allgemeines. §. 66. S. 56. — Blausäure. §. 67. S. 56. —	
Wirkungen etc. §. 68. S. 58. — Nachweisung in Gemengen.	
§. 69. S. 60. — Reactionen der Blausäure. §. 70. S. 60. — Nach-	
weisung v. Cyanüren etc. §. 71. S. 63. — Nachweisung ders. bei	
Gegenwart von Blutlaugensalz. §. 72. S. 64. — Nicht giftige	
Doppelcyanüre. §. 73. S. 65. — Giftige Cyanüre. §. 74. S. 65. —	
Aqua Amygdalarum etc. §. 75. S. 66. — Corpus delicti. §. 76.	
S. 66. — Quantitative Bestimmung der Blausäure etc. §. 77.	
S. 66. — Cyanverbindungen (Eigensch.). §. 78. S. 67. —	
Rhodanverbindungen (Wirkung). §. 79. S. 68. — Untersuchung	
auf dieselben. §. 80. S. 68. — Rhodankalium. §. 81. S. 69. —	
Rhodanallyl. §. 82. S. 69. — Nachweisung desselben. §. 83.	
S. 69. — Eigenschaften desselben. §. 84. S. 69.	
c. Giftige Gase und dergl. . . . .	69
Salzsäure etc. §. 85. S. 69.	
Fluorwasserstoff und Fluorsilicium . . . . .	70
Fluorwasserstoff. §. 86. S. 70. — Fluorsilicium. §. 87. S. 70.	
Stickoxyd, Untersalpetersäure, Stickoxydul etc. . . . .	70
Allgemeines, Erkennung etc. §. 88. S. 70.	
Kohlensäure und Kohlenoxyd . . . . .	71
Allgemeines. §. 89. S. 71. — Kohlensäure. §. 90. S. 71. —	
Nachweisung derselben im Blute. §. 91. S. 72. — Eigen-	
schaften derselben. §. 92. S. 73. — Nachweisung und quan-	
titative Bestimmung in Luftgemengen. §. 93. S. 73. —	
Kohlenoxyd. §. 94. S. 75. — Nachweisung desselben im	
Blute. §. 95. S. 75. — Quantitative Bestimmung im Blute.	
§. 96. S. 78. — Nachweisung in Luftgemengen. §. 97. S. 78. —	
Quantitative Bestimmung in Luftgemengen. §. 98. S. 79.	

	Seite
Schwefelwasserstoff	80
Allgemeines. §. 99. S. 80. — Wirkungen. §. 100. S. 80. — Nachweisung im Blute. §. 101. S. 81. — Nachweisung in Luftgemengen. §. 102. S. 81. — Quantitative Bestimmung. §. 103. S. 81. — Kohlenoxysulfid. §. 104. S. 82.	
Schweflige Säure	82
Allgemeines. §. 105. S. 82. — Wirkungen. §. 106. S. 83. — Eigenschaften. §. 107. S. 83. — Ermittlung in Luft- gemengen. §. 108. S. 83. — Salze. §. 109. S. 84.	
d. Gifte aus der Gruppe der halogenen Metalloide	84
Allgemeine Bemerkungen	84
Ueber Wirkung und Abscheidung. §. 110. S. 84.	
Chlor	84
Allgemeines. §. 111. S. 84. — Wirkung. §. 112. S. 84. — Nachweisung in Gemengen. §. 113. S. 85. — Chlor in Luftgemischen. §. 114. S. 86. — Eigenschaften. §. 115. S. 86. — Chlorwasser, Chlorkalk etc. §. 116. S. 86.	
Brom	87
Allgemeines. §. 117. S. 87. — Resorption. §. 118. S. 87. — Nachweisung in Gemengen. §. 119. S. 88. — Reactionen. §. 120. S. 89. — Corpus delicti. §. 121. S. 89. — Quan- titative Bestimmung. §. 122. S. 89. — Bromverbindungen. §. 123. S. 90. — Eigenschaften des Broms etc. §. 124. S. 90.	
Jod	90
Allgemeines. §. 125. S. 90. — Wirkungen. §. 126. S. 91. — Ist es normaler Körperbestandtheil. §. 127. S. 92. — Nach- weisung in Gemengen. §. 128. S. 93. — Reactionen. §. 129. S. 93. — Nachweisung neben Chlor, Brom etc. §. 130. S. 94. — Corpus delicti. §. 131. S. 95. — Quantitative Bestimmung. §. 132. S. 95. — Jodide. §. 133. S. 96. — Jodflecken. §. 134. S. 96. — Jodverbindungen (Eigensch.). §. 135. S. 96.	
e. Vergiftung mit Phosphor	97
Phosphor	97
Allgemeines. §. 136. S. 97. — Wirkungen. §. 137. S. 97. — Resorption. §. 138. S. 98. — Wo ist er zu suchen? §. 139. S. 99. — Chronische Phosphorvergiftung. §. 140. S. 99. — Nachweisung baldigst zu versuchen. §. 141. S. 99. — Bildet sich Phosphor bei der Fäulniß? §. 142. S. 100. Abscheidung aus Gemengen. §. 143. S. 100. — Corpus delicti. §. 144. S. 107. — Reactionen. §. 145. S. 107. — Quantitative Bestimmung. §. 146. S. 108. — In welcher Form kam er in das Untersuchungsobject? §. 147. S. 108. — Arsen im Phosphor. §. 148. S. 109. — Phosphorige und unterphosphorige Säure. §. 149. S. 109. — Eigenschaften des Phosphors. §. 150. S. 110.	
II. Alkaloide und organische Gifte, welche durch Ausschütteln ge- wonnen werden	110
Allgemeines	110
Chem. Charakter. §. 151. S. 110. — Wirkung. §. 152. S. 110. — Resorption. §. 153. S. 111. — Haltbarkeit. §. 154. S. 111. — Alkaloide als Bestandtheile von Pflanzen. §. 155. S. 111. — Nachweisung. §. 156. S. 112. — Chemische Eigenth. §. 157. S. 112. — Abscheidungsmethoden. §. 158. S. 112. — Gruppenreactionen etc. §. 159. S. 120. — Reactionen glycosidischer Stoffe. §. 160. S. 136. — Gang zur Er- mittlung der Alkaloide etc. §. 161. S. 137. — Corpus delicti, quantitative Bestimmung. §. 162. S. 149. — Fäulniß- alkaloide. §. 163. S. 150.	

	Seite
Charakteristische Eigenschaften der wichtigeren alkaloidischen Stoffe	161
Strychnosalkaloide: Strychnin und Brucin. Unterscheidung derselben von Gelsemin, den Quebracho- und Pereiroalkaloiden	161
Allgemeines. §. 164. S. 161. — Wirkung. §. 165. S. 162. — Abscheidung des Strychnins aus Gemengen. §. 166. S. 164. — Janssen's, Graham-Hofmann's Methode. Sonstige Methoden. Reactionen des Strychnins. §. 168. S. 165. — Gelsemin und seine Unterscheidung von Strychnin. Vergift. mit Gelsemin. §. 169. S. 170. — Sonstige Reactionen des Strychnins. §. 170. S. 172. — Haltbarkeit und Salze des Strychnins. §. 171. S. 174. — Eigenschaften des Brucins. §. 172. S. 174. — Quebrachin. Aspidospermin. Geissospermin. Pereirin. §. 173. S. 177. — Sonstige Reactionen des Brucins. §. 174. S. 180. — Strychnin und Brucin gemeinschaftlich, Trennung derselben. §. 175. S. 181. — Quantitative Bestimmung. §. 176. S. 182.	
Curarin	182
Allgemeines. §. 177. S. 182. — Abscheidung aus Gemengen. §. 178. S. 182. — Eigenschaften. §. 179. S. 184.	
Chinaalkaloide: Chinin, Conchinin, Cinchonin, Cinchonidin	187
Allgemeines. §. 180. S. 187. — Abscheidung aus Gemengen. §. 181. S. 189. — Eigenschaften des Chinins. §. 182. S. 189. — Chininsulfat. §. 183. S. 191. — Conchinin. §. 184. S. 191. — Cinchonin. §. 185. S. 192. — Cinchonidin. §. 186. S. 193. — Trennung der Chinaalkaloide von Strychnin und Brucin. §. 187. S. 194. — Haltbarkeit. §. 188. S. 194. — Chinioidin. §. 189. S. 194.	
Caffein und Theobromin	195
Allgemeines. §. 190. S. 195. — Chemischer Charakter und Abscheidung aus Gemengen. §. 191. S. 196. — Eigenschaften des Caffoins. §. 192. S. 197. — Eigenschaften des Theobromins. §. 193. S. 198.	
Piperin und Cubebin	198
Allgemeines. §. 194. S. 198. — Piperin. §. 195. S. 199. — Cubebin. §. 196. S. 200.	
Berberideenalkaloide: Berberin, Hydrastin, Oxyacanthin	201
Allgemeines. §. 197. S. 201. — Abscheidung des Berberins aus Gemengen. Eigenschaften. Trennung von den früher besprochenen Alkaloiden. §. 198. S. 201. — Hydrastin, Abscheid., Eigensch. etc. §. 199. S. 203. — Oxyacanthin, Abscheid., Eigensch. etc. §. 200. S. 204.	
Emetin	205
Allgemeines. §. 201. S. 205. — Abscheidung aus Gemengen. §. 202. S. 206. — Eigenschaften. §. 203. S. 207.	
Mydriatica: Atropin, Homatropin, Hyoscin, Hyoscyamin etc.	208
Allgemeines. §. 204. S. 208. — Wirkung des Atropins. §. 205. S. 208. — Abscheidung desselben aus Gemengen. §. 206. S. 209. — Haltbarkeit desselben. §. 207. S. 210. — Eigenschaften des Atropins. §. 208. S. 210. — Unterscheidungsmerkmale für Hyoscyamin und quantitative Bestimmung des Atropins. §. 209. S. 212. — Unterscheidung und Trennung von den früher besprochenen Alkaloiden. §. 210. S. 212. — Atropin und Hyoscyamin in Pflanzentheilen. §. 211. S. 213. — Hyoscyamin. §. 212. S. 214.	
Cocain	214
Allgemeines, Erkennung etc. §. 213. S. 214.	
Aconitalkaloide: Aconitin, Nepalin, Lycaconitin, Myoctonin etc.	215
Allgemeines. §. 214. S. 215. — Wirkung. §. 215. S. 216. —	

	Seite
Abscheidung aus Gemengen, Eigenschaften. §. 216. S. 217. — Napellin, Aconellin. §. 217. S. 221. — Nepalin (Pseudaconitin). §. 218. S. 221. — Lyeaconitin, Myoconitin etc. §. 219. S. 222.	
Delphiniumalkaloide: Delphinin, Delphinoidin, Staphisagrin . Eigenschaften und Nachweisung. §. 220. S. 225.	225
Veratrenalkaloide: Veratrin, Sabadillin, Sabatrin, Veratroidin, Jervin . . . . .	226
Allgemeines und Wirkung. §. 221. S. 226. — Abscheidung aus Gemengen und Eigenschaften. §. 222. S. 227. Trennung und Unterscheidung von den früher besprochenen Alkaloiden, von Sabadillin etc. §. 223. S. 229. — Jervin und Veratroidin. §. 224. S. 231.	
Physostigmin und Calabarin . . . . .	232
Allgemeines, Eigenschaften und Abscheidung. §. 225. S. 232. — Erkennung. §. 226. S. 234. — Pilocarpin und Jabarin. Nachweis. §. 227. S. 236.	
Opiumalkaloide: Morphin, Narkotin, Kodein, Papaverin, Thebain, Narcain . . . . .	237
Allgemeines. §. 228. S. 237. — Wirkung. §. 229. S. 238. — Haltbarkeit. §. 230. S. 239. — Abscheidung aus Gemengen. §. 231. S. 239. — Abscheidung des Morphins. §. 232. S. 240. — Abscheidung der übrigen Opiumalkaloide. §. 233. S. 241. — Narkotin, Kodein, Thebain, Papaverin. §. 234. S. 241. — Eigenschaften des Morphins. §. 235. S. 242. — Trennung desselben von anderen Alkaloiden. §. 236. S. 247. — Eigenschaften des Narkotins. §. 237. S. 247. Trennung desselben von anderen Alkaloiden. §. 238. S. 249. — Eigenschaften des Kodeins. §. 239. S. 249. — Trennung desselben von anderen Alkaloiden. §. 240. S. 251. — Eigenschaften des Thebains. §. 241. S. 251. — Eigenschaften des Papaverins. §. 242. S. 253. — Trennung desselben von anderen Alkaloiden. §. 243. S. 255. — Narcain. §. 244. S. 257. — Trennung desselben von anderen Alkaloiden. §. 245. S. 259. — Rhocadin. §. 246. S. 259. — Opiumvergiftung. §. 247. S. 260. — Vergiftung mit Mohn- köpfen. §. 248. S. 260. — Quantitative Bestimmung der Opiumalkaloide. §. 249. S. 261.	
Schöllkrautalkaloide: Sangminarin, Chelidonin . . . . .	262
Allgemeines, Abscheidung, Reactionen. §. 250. S. 262.	
Die sogenannten flüchtigen Alkaloide: Nicotin und Coniin, Lobelin, Spartein, ferner Anilin, Chinolin etc. . . . .	264
Allgemeines. §. 251. S. 264. — Wirkung. §. 252. S. 265. — Abscheidung aus Gemengen, Erkennung. §. 253. S. 266. — Eigenschaften des Nicotins. §. 254. S. 267. — Eigen- schaften des Coniins. §. 255. S. 269. — Conydrin, Methyl-, Aethyleonin etc. §. 256. S. 271. — Coniumfrüchte etc. §. 257. S. 272. — Trennung des Nicotins und Coniins von anderen Alkaloiden. §. 258. S. 272. — Lobelin. §. 259. S. 272. — Spartein. §. 260. S. 273. — Trimethylamin und Fäulnissamine. §. 261. S. 274. — Flüchtiges Amid aus Mutterkorn. §. 262. S. 276. — Flüchtiges Amid des Bilsen- krautes. §. 263. S. 276. — Sarracinin. §. 264. S. 276. — Alkaloid aus Capsicum. §. 265. S. 276. — Anilin. §. 266. S. 277. — Wirkungen etc. §. 267. S. 277. — Abscheidung desselben. §. 268. S. 279. — Eigenschaften. §. 269. S. 280. — In welcher Form wurde es benutzt? Toluidine. §. 270. S. 281. — Chinolin. §. 271. S. 283. — Kairin, Anti- pyrin, Thallin, Antifebrin. §. 272. S. 284. — Picolin, Pyridin, Saccharin. §. 273. S. 287.	

	Seite
Taxin	288
Allgemeines, Nachweis. §. 274. S. 288.	
Colechicin	288
Allgemeines. §. 275. S. 288. — Chemischer Charakter. §. 276. S. 289. — Abscheidung aus Gemengen. §. 277. S. 289. — Eigenschaften. §. 278. S. 290. — Colechicin. §. 279. S. 291.	
Solanin	292
Allgemeines. §. 280. S. 292. — Chemischer Charakter. §. 281. S. 293. — Abscheidung aus Gemengen. §. 282. S. 294. — Eigenschaften. Solanidin. §. 283. S. 295. — Vergiftungen mit Scopoliaarten. §. 284. S. 296.	
Anhang	297
Anilinfarben. §. 285. S. 297. — Wirkung. §. 286. S. 297. — Eigenschaften. §. 287. S. 298. — Abscheidung. §. 288. S. 298. Verhalten gegen Reagentien. §. 289. S. 301.	
Charakteristische Eigenschaften der wichtigeren nichtalkaloidischen Gifte dieser Gruppe	302
Digitalin und verwandte Glycoside	302
Allgemeines über Digitalin, Digitalin etc. §. 290. S. 302. — Chemischer Charakter. §. 291. S. 302. — Wirkung. §. 292. S. 303. — Abscheidung aus Gemengen. §. 293. S. 303. — Fortsetzung. §. 294. S. 304. — Eigenschaften und Reactionen. §. 295. S. 305. — Physiologische Reactionen. §. 296. S. 306. — Convallamarin und Herzgifte der Scilla. §. 297. S. 306. — Helleborin, Neriodorin, Evonymin, Strophanthin. §. 298. S. 308. Saponin, Quillajasäure, Sapo- toxin. §. 299. S. 309. Senegin, Polygalasäure. §. 300. S. 311. — Smilacin, Parillin, Cyclamin. §. 301. S. 312. — Gratiolin. §. 302. S. 313.	
Pikrotoxin	313
Vorkommen. §. 303. S. 313. — Wirkung. §. 304. S. 313. — Nachweisung. §. 305. S. 314. — Unterscheidung von anderen Körpern. §. 306. S. 316. — Eigenschaften. §. 307. S. 316.	
Santonin	317
Vorkommen, Verhalten im Thierkörper. §. 308. S. 317. — Eigenschaften. §. 309. S. 318. — Abscheidung. §. 310. S. 319. — Reactionen, Unterscheidung von anderen Körpern. §. 311. S. 320.	
Cantharidin und andere Vesicantien	321
Vorkommen. §. 312. S. 321. — Wirkungen. §. 313. S. 321. — Chemischer Charakter. §. 314. S. 322. — Immunität einzelner Thiere. §. 315. S. 323. — Abscheidung. §. 316. S. 323. — Eigenschaften. §. 317. S. 326. — <i>Corpus delicti</i> . §. 318. S. 326. — Quantitative Bestimmung. §. 319. S. 326. — Cantharidinctur, Cantharidenpulver, Wie kam Cantharidin in das Object? §. 320. S. 326. — Verwechslungen mit Anemonol etc. §. 321. S. 327. — Eigenschaften des Anemonols (Anemonenkamphers). §. 322. S. 328. — Eigenschaften des Anemonins. §. 323. S. 328. — Eigenschaften der Cardole. §. 324. S. 329.	
Drastica, harzige Substanzen	330
Allgemeines. Aloe, Myrrha, Jalapa, Agaricum, Coloquinten etc. §. 325. S. 330. — Jalapin, Convolvulin etc. §. 326. S. 333. — Aloe. §. 327. S. 335. — Colocynthin und Klaterin. §. 328. S. 336.	
Anhang I.	338
Bitterstoffe als Bierbeimengungen	338
Allgemeines. §. 329. S. 338. — Ermittlung. §. 330.	

	Seite
S. 338. — Verhalten reiner Biere. §. 331. S. 339. — Fremde Bitterstoffe. §. 332. S. 340.	
Anhang II. . . . .	343
Mutterkorn . . . . .	343
Allgemeines. §. 333. S. 343. — Nachweisung im Brod mit Hilfe des Trimethylamins. §. 334. S. 343. — Nachweisung nach Jakoby. §. 335. S. 344. — Mehl mit Rhinanthussamen etc. §. 336. S. 346.	
III. Gifte aus der Zahl der schweren Metalle . . . . .	347
Allgemeines . . . . .	347
Ueber die Wirkung. §. 337. S. 347. — Ueber die Abscheidung. §. 338. S. 348.	
Zerstörung organischer Beimengungen . . . . .	348
Methoden dazu. §. 339. S. 348.	
Abscheidung aus der Lösung . . . . .	358
Allgemeines darüber. §. 340. S. 358. — Fällung durch Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung. §. 341. S. 359. — Fällung durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung. §. 342. S. 362. — Fällung durch Schwefelammonium. §. 343. S. 362.	
Anhang: Fällung des Baryts . . . . .	363
Charakteristische Eigenschaften der einzelnen in diese Gruppe gehörigen Stoffe . . . . .	363
Arsen . . . . .	363
Allgemeines. §. 344. S. 363. — Resorption. §. 345. S. 364. — Symptome der Arsenvergiftung. §. 346. S. 364. — Mummification der Leichen bei damit Vergifteten. §. 347. S. 366. — Erbrechen bei Arsenvergiftung. §. 348. S. 366. — In welchen Körpertheilen ist auf Arsen zu untersuchen? §. 349. S. 367. — Welche Irrthümer sind möglich? §. 350. S. 368. — Zufälliges Vorkommen von Arsen in exhumirten Leichen. §. 351. S. 370. — War aufgefundenes Arsen Todesursache? §. 352. S. 371. — Aufenthalt in Räumen mit Arsenfarben. §. 353. S. 372. — Verarbeitung organischer Gemenge auf Arsen. §. 354. S. 372. — Fällung durch Schwefelwasserstoff. §. 355. S. 373. — Vorherige Reduction der Arsensäure. §. 356. S. 373. — Verarbeitung des Schwefelniederschlags. §. 357. S. 374. — Methoden um Arsen zu constatiren. §. 358. S. 376. — Erkennung der Arsenspiegel. §. 359. S. 391. — Arsenpräparate (Eigensch.). §. 360. S. 394. — Quantitative Bestimmung des Arsens. §. 361. S. 400.	
Antimon . . . . .	402
Allgemeines. §. 362. S. 402. — Wichtigere Präparate desselben. §. 363. S. 402. — Wirkung desselben. §. 364. S. 402. — Resorption desselben. §. 365. S. 403. — Wie kam Antimon in das Object? §. 366. S. 403. — Antimon in exhumirten Leichen. §. 367. S. 404. — Verarbeitung organischer Gemenge auf Antimon. §. 368. S. 404. — Fällung durch Schwefelwasserstoff. §. 369. S. 404. — Verhalten des Antimons im Marsh'schen Apparate. §. 370. S. 405. — Wichtigere Reactionen des Antimons. §. 371. S. 406. — Corpus delicti. §. 372. S. 408. — Antimonpräparate (Eigensch.). §. 373. S. 408. — Quantitative Bestimmung des Antimons. §. 374. S. 410.	
Zinn . . . . .	411
Allgemeines. §. 375. S. 411. — Wirkungen desselben. §. 376. S. 411. — Abscheidung aus organischen Gemengen. §. 377. S. 412. — Reactionen. §. 378. S. 414. — Zinn-	

	Seite
präparate (Eigensch.). §. 379. S. 416. — Quantitative Bestimmung. §. 380. S. 417.	
Gold	418
Allgemeines. §. 381. S. 418. — Verhalten im Körper. §. 382. S. 418. — Verarbeitung organischer Gemenge auf Gold. §. 383. S. 419. — Fällung durch Schwefelwasserstoff. §. 384. S. 419. — Quantitative Bestimmung. §. 385. S. 420. — Untersuchung von Flüssigkeiten zur galvan. Vergoldung. §. 386. S. 420. — Platinverbindungen etc. §. 387. S. 421.	
Quecksilber	421
Allgemeines. §. 388. S. 421. — Wichtigere Präparate desselben. §. 389. S. 421. — Wirkung derselben. §. 390. S. 422. — In welchen Leichentheilen ist auf Quecksilber zu suchen? §. 391. S. 426. — Quecksilber in exhumirten Leichen. §. 392. S. 426. — Verarbeitung organischer Gemenge auf Quecksilber. §. 393. S. 426. — Fällung mit Schwefelwasserstoff. §. 394. S. 427. — Reactionen des Quecksilbers. §. 395. S. 428. — Elektrolytische Abscheidung von Quecksilber. §. 396. S. 430. — In welcher Form kam Quecksilber in das Object? §. 397. S. 433. — Quecksilberpräparate (Eigensch.). §. 398. S. 433. — Quantitative Bestimmung des Quecksilbers. §. 399. S. 436. — Trennung von Arsen, Antimon, Zinn, Gold. §. 400. S. 437.	
Silber	437
Allgemeines. §. 401. S. 437. — Wirkung. §. 402. S. 437. — Sectionsbefund bei damit Vergifteten. §. 403. S. 438. — Höllensteinflecken. §. 404. S. 439. — Haare mit Silber gefärbt. §. 405. S. 439. — Verarbeitung organischer Gemenge auf Silber. §. 406. S. 439. — Fällung durch Schwefelwasserstoff. §. 407. S. 441. — Reactionen des Silbers. §. 408. S. 441. — Wie kam es in das Object? §. 409. S. 443. — Silberpräparate. §. 410. S. 443. — Quantitative Bestimmung. §. 411. S. 443.	
Blei	444
Allgemeines. §. 414. S. 444. — Vorkommen. §. 413. S. 448. — Wirkung. §. 414. S. 448. — Resorption. §. 415. S. 449. — Sectionsbefund bei damit Vergifteten. §. 416. S. 449. — Verarbeitung organischer Gemenge auf Blei. §. 417. S. 450. — Fällung durch Schwefelwasserstoff. §. 418. S. 451. — Reactionen des Bleies. §. 419. S. 451. — Corpus delicti. §. 420. S. 452. — Methode Gusserow's. §. 421. S. 452. — Wasser aus Bleiröhren. §. 422. S. 453. — Bleiglasur. §. 423. S. 454. — Wein mit Bleizucker. §. 424. S. 454. — Wie kam Blei in das Object? §. 425. S. 455. — Blei in exhumirten Leichen. §. 426. S. 456. — Bleipräparate (Eigensch.). §. 427. S. 456. — Quantitative Bestimmung. §. 428. S. 457.	
Kupfer	458
Allgemeines. §. 429. S. 458. — Vorkommen. §. 430. S. 458. — Resorption. §. 431. S. 461. — Symptome der Vergiftung. §. 432. S. 462. — Verarbeitung organischer Gemenge auf Kupfer. §. 433. S. 462. — Fällung durch Schwefelwasserstoff. §. 434. S. 463. — Reactionen des Kupfers. §. 435. S. 463. — Nachweisung in Aschen. §. 436. S. 465. — Nachweisung in Brod und in Speisen. §. 437. S. 465. — Nachweisung in Branntwein. §. 438. S. 466. — Verunreinigung der Materialien durch Kupfer. §. 439. S. 466. — Kupfer als normaler Bestandtheil des thier. Körpers. §. 440. S. 466. — Kupfer in exhumirten Leichen. §. 471. S. 468. —	

	Seite
Corpus delicti. §. 442. S. 468. — Kupferpräparate (Eigensch.). §. 443. S. 468. — Trennung von anderen Metallen. §. 444. S. 469. — Quantitative Bestimmung. §. 445. S. 469.	
<b>Wismuth</b> . . . . .	471
Allgemeines. §. 446. S. 471. — Wirkung. §. 447. S. 471. — Verarbeitung organischer Gemenge auf Wismuth. §. 448. S. 472. — Fällung durch Schwefelwasserstoff. §. 449. S. 472. — Reactionen des Wismuths. §. 450. S. 473. — Trennung von anderen Metallen. §. 451. S. 474. — Corpus delicti. §. 452. S. 474. — Quantitative Bestimmung. §. 453. S. 474.	
<b>Kadmium</b> . . . . .	475
Allgemeines. §. 454. S. 475. — Verarbeitung organischer Gemenge auf Kadmium. §. 455. S. 475. — Fällung durch Schwefelwasserstoff. §. 456. S. 475. — Reactionen des Kadmiuns. §. 457. S. 476. — Corpus delicti. §. 458. S. 476. — Trennung von anderen Metallen. §. 459. S. 476. — Quantitative Bestimmung. §. 460. S. 477.	
<b>Zink</b> . . . . .	477
Allgemeines. §. 461. S. 477. — Wirkung. §. 462. S. 478. — Chemischer Charakter. §. 463. S. 479. — Verarbeitung organischer Gemenge auf Zink. §. 464. S. 479. — Fällung durch Schwefelwasserstoff. §. 465. S. 480. — Reactionen des Zinks (Kadmiuns). §. 466. S. 481. — Kautschuk mit Zinkoxyd. §. 467. S. 482. — Corpus delicti. §. 468. S. 482. — Vorkommen von Zink in Pflanzen. §. 469. S. 482. — Zinkpräparate (Eigensch.). §. 470. S. 483. — Quantitative Bestimmung. §. 471. S. 483.	
<b>Nickel und Kobalt</b> . . . . .	484
Allgemeines. §. 472. S. 484. — Wirkung. §. 473. S. 485. — Verarbeitung organischer Gemenge auf diese Metalle. §. 474. S. 485. — Fällung durch Schwefelwasserstoff. §. 475. S. 485. — Reactionen des Nickels und Kobalts. §. 476. S. 486. — Unterscheidung von Kupfer etc. §. 477. S. 488. — Quantitative Bestimmung. §. 478. S. 489.	
<b>Eisen</b> . . . . .	489
Allgemeines. §. 479. S. 489. — Symptome bei Vergiftungen mit Eisenpräparaten. §. 480. S. 489. — Ist Eisen zur Vergiftung gebraucht oder zufällig im Objecte? §. 481. S. 490. — Unterscheidung des Eisens von Kupfer, Nickel, Kobalt etc. §. 482. S. 491. — Verarbeitung organischer Gemenge auf Eisen. §. 483. S. 491. — Fällung durch Schwefelwasserstoff. §. 484. S. 492. — Reactionen des Eisens. §. 485. S. 492. — Eisenpräparate (Eigensch.). §. 486. S. 494. — Quantitative Bestimmung. §. 487. S. 495.	
<b>Mangan</b> . . . . .	495
Allgemeines. §. 488. S. 495. — Normaler Bestandtheil des Thierkörpers. §. 489. S. 496. — Verarbeitung von organischen Gemengen auf Mangan. §. 490. S. 496. — Reactionen des Mangans. §. 491. S. 497. — Manganpräparate (Eigensch.). §. 492. S. 497. — Quantitative Bestimmung. §. 493. S. 498.	
<b>Chrom</b> . . . . .	498
Allgemeines. §. 494. S. 498. — Wirkung. §. 495. S. 498. — Verarbeitung organischer Gemenge auf Chrom. §. 496. S. 499. — Fällung durch Schwefelwasserstoff. §. 497. S. 500. — Reactionen des Chroms. §. 498. S. 500. —	

	Seite
Chrompräparate. §. 499. S. 501. — Quantitative Bestimmung. §. 500. S. 501. — Uran. §. 501. S. 502.	
Aluminium	502
Allgemeines. §. 502. S. 502. — Wirkung. §. 503. S. 503. — Verarbeitung organischer Gemenge auf Thonerde. §. 504. S. 503. — Fällung derselben. §. 505. S. 503. — Bestimmung durch Einäschern. §. 506. S. 503. — Alaun im Brod nachzuweisen. §. 507. S. 504. — Thonerde kein normaler Körperbestandtheil. §. 508. S. 505. — Quantitative Bestimmung. §. 509. S. 505. — Aluminiumpräparate (Eigensch.). §. 510. S. 507. — Corpus delicti. §. 511. S. 507.	
Thallium	507
Wirkungen. §. 512. S. 507. — Nachweis. §. 513. S. 508.	
IV. Gifte, welche in der Regel im Wasserauszuge des Objectes aufgesucht werden	508
Allgemeines. §. 514. S. 508.	
A. Gifte aus der Klasse der alkalischen Erden und Alkalien	509
Allgemeines	509
Ueber die Wirkung. §. 515. S. 509. — Ueber die Nachweisung. §. 516. S. 509.	
Baryum	510
Allgemeines. §. 517. S. 510. — Wirkung. §. 518. S. 510. — Verarbeitung organischer Gemenge auf Baryum. §. 519. S. 511. — Reactionen. §. 520. S. 511. — Corpus delicti. §. 521. S. 512. — Unterscheidung von Strontium. §. 522. S. 513. — Unterscheidung von Calcium. §. 523. S. 513. — Baryumpreparate. §. 524. S. 513. — Quantitative Bestimmung. §. 525. S. 514.	
Giftige Verbindungen der Alkalien und des Calciums	514
Allgemeines. §. 526. S. 514. — Symptome der Vergiftung mit Salpeter und chloresauren Kali. §. 527. S. 515. — Eigenschaften dieser Salze. S. 528. S. 516. — Symptome der Vergiftung mit Alkalien und ihren Carbonaten. §. 529. S. 517. — Nachweisung derselben. §. 530. S. 517. — Reactionen des Kalis. §. 531. S. 518. — Quantitative Bestimmung desselben. §. 532. S. 518. — Corpus delicti. §. 533. S. 519. — Rubidium und Caesium. §. 534. S. 519. — Reactionen des Natrons. §. 535. S. 519. — Nachweisung und quantitative Bestimmung desselben. §. 536. S. 519. — Lithium. §. 537. S. 520. — Bestimmung des vorhandenen freien Alkalis in Gemengen. §. 538. S. 520. — Aetzkalk. §. 539. S. 521. — Quantitative Bestimmung des Kalkes. §. 540. S. 521. — Nachweisung des freien Kalkes. §. 541. S. 522. — Irrthümer bei Vergiftungen mit Kali, Natron etc. §. 542. S. 522. — Eigenschaften des Kali- und Natronhydrates und des Aetzkalkes. §. 543. S. 522. — Nachweisung kohlenaurer Alkalien. §. 547. S. 523. — Eigenschaften derselben. §. 545. S. 523. — Saure Carbonate der Alkalien. §. 546. S. 523. — Basische Silicate derselben. §. 547. S. 523. — Sulfurete der Alkalien und alkalischen Erden. §. 548. S. 524.	
B. Säuren	524
Allgemeines	524
Ueber Wirkung und Nachweisung. §. 549. S. 524. — Mineralsäuren. §. 550. S. 525.	
Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure	525
Wirkung derselben etc. §. 551. S. 525. — Resorption etc. §. 552. S. 526. — Nachweisung gebundener Säure. §. 553. S. 527. — Nachweisung freier Säure allein. §. 554. S. 527. —	

	Seite
Eigenschaften der Schwefelsäure. §. 555. S. 530. — Indigschwefelsäure. §. 556. S. 530. — Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure. §. 557. S. 531. — Quant. Bestimmung d. freien Schwefelsäure. §. 558. S. 531. — Corpus delicti. §. 559. S. 532. — Eigenschaften der Salpetersäure. §. 560. S. 532. — Nachweisung derselben. §. 561. S. 532. — Reactionen derselben. §. 562. S. 532. — Quantitative Bestimmung derselben. §. 563. S. 534. — Quantitative Bestimmung der freien Salpetersäure. §. 564. S. 534. — Corpus delicti. §. 565. S. 534. — Flecken von Salpetersäure. §. 566. S. 534. — Nachweisung der Salzsäure. §. 567. S. 534. — Reactionen derselben. §. 568. S. 535. — Quantitative Bestimmung. §. 569. S. 535. — Quantitative Bestimmung der freien Salzsäure. §. 570. S. 536.	
Phosphorsäure	536
Allgemeines. §. 571. S. 536. — Nachweisung und quantitative Bestimmung. §. 572. S. 536. — Reactionen. §. 573. S. 537. — Verschiedene Modificationen der Phosphorsäure. §. 574. S. 537.	
Essigsäure	537
Wirkung. §. 575. S. 537. — Abscheidung aus Gemengen. §. 576. S. 538. — Reactionen. §. 577. S. 538. — Bestimmung der freien Säure. §. 578. S. 539.	
Weinsäure und Citronensäure	539
Wirkung der Weinsäure. §. 579. S. 539. — Abscheidung derselben aus Gemengen. §. 580. S. 539. — Reactionen derselben. §. 581. S. 539. — Weinstein. §. 582. S. 540. — Allgemeines über Citronensäure. §. 583. S. 541. — Abscheidung derselben aus Gemengen. §. 584. S. 541. — Eigenschaften. §. 585. S. 541. — Isolirung freier Citronensäure. §. 586. S. 542.	
Oxalsäure	542
Allgemeines. §. 587. S. 542. — Resorption. §. 588. S. 542. — Abscheidung aus Gemengen. §. 589. S. 543. — Reactionen. §. 590. S. 543. — Corpus delicti. §. 591. S. 544. — Quantitative Bestimmung. §. 592. S. 544.	
Mekonsäure	544
Allgemeines. §. 593. S. 544. — Abscheidung aus Gemengen. §. 594. S. 544. — Reactionen. §. 595. S. 545.	
Trinitrophenol	545
Allgemeines. §. 596. S. 545. — Abscheidung aus Gemengen. §. 597. S. 546. — Reactionen. §. 598. S. 547. — Unterscheidung von Chrysothansäure. §. 599. S. 548. — Unterscheidung v. Styphninsäure u. Chrysamminsäure. §. 600. S. 548.	
Gerbsäuren und verwandte Körper	549
Allgemeines. §. 601. S. 549. — Wirkungen. §. 602. S. 549. — Abscheidung. §. 603. S. 550. — Gallus- und Pyrogallussäure. §. 604. S. 550. — Reactionen der Gerbsäuren. §. 605. S. 551. — Reactionen der Gallussäure. §. 606. S. 551. — Reactionen der Pyrogallussäure. §. 607. S. 551. — Salicylsäure, Benzoësäure, Hydrochinon, Brenzcatechin, Resorcin	
Allgemeines. §. 608. S. 552. — Salicylsäure. §. 609. S. 552. — Benzoësäure. §. 610. S. 552. — Hydrochinon. §. 611. S. 552. — Brenzcatechin. §. 612. S. 554. — Resorcin. §. 613. S. 554. — Veränderung des Resorcins etc. im Körper. §. 614. S. 554. — Arbutin. §. 615. S. 555. — Abscheidung desselben. §. 616. S. 555. — Reactionen desselben. §. 617. S. 555. — Verhalten im Thierkörper. §. 618. S. 556.	552

# Einleitung.

## Allgemeine Regeln für gerichtlich chemische Untersuchungen auf Gifte.

§. 1. Gerichtlich chemische Untersuchungen auf Gifte werden in der Regel von juristischen oder medicinischen Behörden angeordnet; sie haben den Zweck, durch Nachweis von Giften eine versuchte oder wirklich ausgeführte Vergiftung, die auch aus anderen Gründen nicht unwahrscheinlich ist, darthun zu helfen. Da sowohl dem Arzte als dem Juristen meistens diejenige Kenntniss und Geschicklichkeit abgeht, welche zur Anstellung solcher Untersuchungen nothwendig sind, werden dieselben entweder eigens dazu angestellten Gerichtskemikern, oder sonstigen Sachverständigen (Chemikern, Apothekern) übertragen.

Der Geschäftsgang bei einer solchen Untersuchung ist in den einzelnen Staaten nicht ganz gleich. In der Regel werden die verschiedenen Objecte dem Sachverständigen vom Richter oder medicinischen Behörden zugestellt mit der Weisung, dieselben auf Gifte zu prüfen und über das Resultat der Prüfung zu berichten.

§. 2. Als Objecte gerichtlich chemischer Untersuchungen kommen in den meisten Fällen vor: Speisen und Getränke, Erbrochenes, feste und flüssige Excremente, Magen, Darm und ihr Inhalt, sowie einzelne andere Organe wie Leber, Milz, Blut, endlich noch medicamentöse Stoffe, Chemicalien, Luftgemische etc.

§. 3. Alle für die Untersuchung bestimmten Gegenstände müssen dem Experten gesondert, in passenden Glas- oder Porzellan-Gefässen <sup>1)</sup> gut verschlossen, versiegelt und signirt, zugestellt werden. Ihre Uebergabe an den chemischen Experten sollte möglichst bald stattfinden und es sollte dafür Sorge getragen werden, dass sie bis zur Untersuchung an einem kühlen Orte aufbewahrt würden. Darm und Magen müssen, um das Heraustreten des Inhaltes zu hindern, unterbunden werden.

Die Gewohnheit einzelner Gerichtsärzte, zu untersuchende Körpertheile durch Uebergiessen mit Alkohol zu conserviren, ist in den

<sup>1)</sup> Thongefässe dürften nur dann angewendet werden, wenn ihre Glasur keine schädlichen Stoffe (Blei etc.) enthält. Man hüte sich auch, dass nicht Stücken des Siegels in das Object gelangen.

meisten Fällen nicht statthaft, einerseits, weil die Anwesenheit von Alkohol selbst ins Auge gefasst werden muss, andererseits, weil die Nachweisung einzelner Gifte (Phosphor) durch die Gegenwart des Weingeistes erschwert wird (vergl. §. 339). Jedenfalls sollte etwas derartiges nur dann vorgenommen werden, wenn bei der Section der chemische Expert<sup>1)</sup> sich durch sogleich angestellte Vorversuche überzeugt, dass die Substanzen, bei denen Gegenwart von Weingeist Störungen der Analyse veranlassen könnte, nicht zugegen sind. Chlorkalk, Chlorwasser, Eisenvitriol, Phenol und ähnlich stark wirkende Agentien, die man hie und da benutzt hat, um Fäulmissprodukte zu zerstören und Zersetzung zu hindern, sollten nie in das für gerichtlich chemische Untersuchung bestimmte Object gebracht werden.

Ist der zu prüfende Stoff Erbrochenes oder Excrement, so ist genaue Mittheilung zu machen, wie sie gesammelt worden, damit, wenn ein Gift gefunden wird, entschieden werden kann, ob es auch in der That diesen Massen eigenthümlich war, oder erst später zufällig in sie gelangte.

§. 4. Die Untersuchung wird in einzelnen Ländern vom Sachverständigen allein, in andern in Gegenwart von Mitgliedern der medicinischen Behörden ausgeführt.<sup>2)</sup> Mit der Ausführung der Prüfung ist unverzüglich zu beginnen. Der Expert ist dafür verantwortlich, dass, so lange das Untersuchungsobject in seinen Händen ist, in dasselbe keine fremden Stoffe gelangen. Er hat es unter sicherem Verschluss zu halten, muss Unbefugten den Zutritt zu seinen Arbeitsräumen versagen und darf in diesen während der Dauer der Untersuchung keine Arbeiten mit anderen giftigen Stoffen vornehmen. Er hat sich endlich zu hüten, dass nicht durch seine Kleider Verschleppung eines fremden Gegenstandes in das Object geschehe. Ueber die Ausführung hat der Expert ein genaues Protokoll abzufassen und mit Angabe der Resultate seiner Untersuchung später derjenigen Behörde einzureichen, von der ihm der Auftrag zugegangen. Das Protokoll muss der Behörde Sicherheit darüber gewähren, dass die Objecte unverseht in die Hände des Experten gelangt sind. Es muss ferner einen vollständigen Ueberblick über den Gang der Untersuchung gestatten, es muss so abgefasst sein, dass der sachverständige Leser selbst zu denjenigen Schlussfolgerungen gedrängt wird, die der Expert gezogen. Dabei muss der Beweis, dass ein oder mehrere Gifte vorhanden, ebenso klar vorliegen, als derjenige, dass nur die gefundenen Gifte und keine anderen zugleich anwesend. Ist es endlich nicht möglich gewesen, ein Gift zu finden,

---

<sup>1)</sup> Dessen Gegenwart auch aus anderen Gründen von Vortheil wäre.

<sup>2)</sup> Von vielen Seiten ist eine solche Präsenz als überflüssig oder gar störend bezeichnet worden. Ich kann letztere Ansicht nicht theilen. Es hat doch sein Gutes, wenn man verlangt, dass noch eine zweite Person die Erscheinungen gesehen, auf welche sich die Aussagen des chemischen Experten stützen. Eines Arztes Anwesenheit wird oft durch den Umstand verlangt, dass zur Erkennung mancher Gifte physiologische Experimente notwendig, die, streng genommen, nicht vom Chemiker verlangt werden können.

so soll auch der Leser die Ueberzeugung gewinnen, dass kein solches nachweisbar sein konnte.

§. 5. Da es darauf ankommt, der Oberbehörde und auch dem Richter die gefundenen Resultate möglichst wahrscheinlich zu machen, so ist es wünschenswerth (und in einigen Ländern gesetzlich bestimmt), dass der Expert mit seinem Protokoll Proben des gefundenen Giftes (sogenannte *Corpora delicti*) vorlege. Die Form dieser muss so gewählt sein, dass wo möglich auch der Laie sie als das erkennen kann, wofür man sie ausgiebt.

§. 6. In einigen Staaten schreibt das Gesetz eine Superrevision des vom Experten mitgetheilten Resultates vor. Meistens beschränkt sich dieselbe auf eine in der medicinischen Oberbehörde vorgenommene Durchsicht des Protokolls und Prüfung der eingelieferten *Corpora delicti*. Dieselbe kann aber auch in eine völlig neue Prüfung des fraglichen Gegenstandes verwandelt werden. Um diese zu ermöglichen, ist es in manchen Ländern gesetzlich bestimmt, bei der ersten Untersuchung nur einen Theil des fraglichen Gegenstandes zu verbrauchen, den andern aber sorgfältig aufzubewahren, bis die Bestätigung der ersten Analyse eingetroffen oder bis die neue Untersuchung angeordnet wird. Man hat zunächst vor der Theilung das Gesamtgewicht zu bestimmen; dasselbe muss im Protokoll angemerkt werden. Die Theilung geschieht, nachdem man in dem Objecte möglichst gleichmässige Mischung herbeigeführt hat. Enthält das übergebene Object feste Bestandtheile, so sind diese zunächst in kleine Stücke zu zerschneiden, dann unter einander und eventuell mit den vorhandenen flüssigen Stoffen zu mischen. Falls bei der Untersuchung leicht zersetzliche Stoffe aufgefunden sind, wie z. B. die meisten organischen Gifte, so hat der Expert dafür Sorge zu tragen, dass in der für die Controlluntersuchung reservirten Hälfte eine Zersetzung möglichst verhindert werde. Es wird dies in einzelnen Fällen durch vollständiges Austrocknen zu erreichen sein.

§. 7. Bei Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange bemüht man sich, das Gift im Körper oder seinen Excreten aufzufinden; man wird dazu in den meisten Fällen wenigstens folgende Körperteile anwenden: a. Magen und Mageninhalt, b. Darm und seinen Inhalt, c. Leber mit der Galle, Milz, Pancreas, d. Blut. Sollte die Harnblase gefüllt sein, so wäre deren Inhalt ebenfalls einzusenden.

In einzelnen Fällen mag es wünschenswerth sein, auch noch andere Körperteile: Nieren, Hirn, Muskeln etc. zu analysiren. Häufig kommen noch Speisereste, Erbrochenes, Faeces u. dergl. hinzu.

§. 8. Nicht selten kommen Untersuchungen vor von Leichen, die bereits eine Zeit lang beerdigt oder durch Fäulniss stark verändert sind. Wenn wir es uns vorbehalten müssen, bei Besprechung der einzelnen Gifte auf die Frage einzugehen, wie lange sie in einer Leiche nachweisbar bleiben, so mag hier nur im Allgemeinen als Grundsatz aufgestellt werden, dass bei weit vorgeschrittener Fäulniss, namentlich wenn bereits in einzelnen Theilen des *Tractus intestinalis* Erweichungen

des Gewebes eingetreten, sich meistens nur noch eine Untersuchung auf unorganische und einige sehr widerstandsfähige organische Gifte wie Cantharidin, Strychnin etc. lohnen wird. Niemals darf aber bei solchen Gelegenheiten unterlassen werden, gleichzeitig gesonderte Proben der unter dem Sarg gelegenen Erde und Proben der denselben bedeckenden Erdschicht der Prüfung zu unterwerfen (§. 351). Auf die Frage nach den sog. Fäulnissgiften, welche die Untersuchung auf Alkaloide compliciren können, werden wir später eingehen (§. 163).

§. 9. Werden bei einer Vergiftungsuntersuchung mehrere verschiedene Gegenstände (z. B. Speisen, Erbrochenes, Körpertheile, Excremente etc.) übergeben, so ist es eine fast allseitig anerkannte Regel, jeden gesondert der Untersuchung zu unterwerfen. Es soll nicht allein ermittelt werden, ob ein Gift gereicht, sondern ob es auch wirklich in den Körper gelangt und resorbirt worden. Auch die Frage, in welcher Mischung ein Gift dem Körper zugeführt worden, ist von Wichtigkeit. Natürlich hat man z. B. bei der Untersuchung von Excrementen etc. nur auf die Gifte Rücksicht zu nehmen, die selbst oder deren nächste charakteristische Zersetzungsprodukte mit diesen Excreten aus dem Körper abgeschieden werden. Ebenso hat man bei Untersuchung der einzelnen Körpertheile (Magen, Darm, Leber, Blut etc.) auch wiederum nur auf die Stoffe zu fahnden, die in ihnen vorhanden sein können. Nur dann sollte man die einzelnen übergebenen Substanzen gemeinschaftlich untersuchen, wenn ein so kleines Minimum des Giftes erwartet werden kann, dass seine sichere Nachweisung nur durch Verwendung alles disponiblen Materials zu einem einzigen Versuche möglich wird. In einem solchen Falle dürfte man sogar auch die zweite, für die Superuntersuchung bestimmte Quantität ganz oder theilweise verarbeiten, müsste indessen dann im Protokoll die Nothwendigkeit dieser Maassregel genügend motiviren, resp. zuvor die Zustimmung der Oberbehörde einholen.

§. 10. Es ist gewiss nachahmungswerth, wenn in einzelnen Ländern das Gesetz verlangt, dass dem Chemiker die für den ihm vorliegenden Fall vorhandenen Acten zur Einsicht mitgetheilt werden. Sehr häufig sind die Wirkungen eines Giftes so eigenthümlich, dass man aus den beobachteten Symptomen mit einiger Wahrscheinlichkeit auf die Natur des angewendeten Giftes schliessen kann. Wird eine chemische Untersuchung in Folge eines Gerichtes oder von gravirenden Zeugenaussagen angeordnet, so wird in nicht seltenen Fällen durch diese auch zu gleicher Zeit das Gift angedeutet, mit dessen Hülfe ein Mord versucht oder ausgeführt worden.

Man muss wohl zugeben, dass Gerüchte, Zeugenaussagen unwissender Leute oft ein unrichtiges Gift namhaft machen können, dass der Arzt sich irren könne, dass es für den Ausfall der chemischen Untersuchung schädlich sei, das Urtheil des Experten zu präoccupiren. Indessen der wirklich zuverlässige Expert wird stets auch den Fall, dass er falsch berichtet worden, im Auge behalten. Nothwendig ist

endlich, dass dem Experten diejenigen Arzneimittel angezeigt werden, welche ein muthmasslich Vergifteter kurz vor dem Tode erhalten hat.

§. 11. Die Fragen, welche dem Experten bei einer gerichtlich chemischen Analyse vorgelegt werden, sollten möglichst präzise formulirt werden und es sollte dabei von Anfang an nicht ausser Acht gelassen werden, was überhaupt auf chemischem Wege, bei dem Standpunkt, auf dem die Wissenschaft jetzt steht, nachgewiesen werden kann.

Für eine grosse Menge von Giften dürfen wir behaupten, dass unsere chemischen Hilfsmittel gestatten, sie selbst in sehr geringer Menge und in sehr complicirten Mischungen nachzuweisen. Nur auf diese gerichtete Fragen kann der Expert zur Beantwortung übernehmen. Der positive Ausfall einer Untersuchung auf diese ist unantastbar, der negative schliesst, da die Empfindlichkeit der chemischen Reaction keine unbegrenzte ist, die Möglichkeit nicht aus, dass Spuren des vermutheten Giftes anwesend sind. Da wir ferner für manche Gifte überhaupt noch keine chemische Nachweismethode kennen, ja von manchen derselben nicht einmal der chemische Charakter festgestellt werden konnte, da bei der Fäulniss von Körpertheilen und dergl. Gifte entstanden sein können, so ist es klar, dass wir bei keiner gerichtlich chemischen Untersuchung zu behaupten vermögen, das Object sei frei von Giften oder schädlichen Stoffen. Das Resumé einer chemischen Prüfung auf Gifte heisst entweder, dies oder jenes Gift ist vorhanden, oder, es ist kein bekanntes Gift nachweisbar.

Der Chemiker kann für viele Gifte die Menge feststellen, in der sie im Untersuchungsobjecte vorliegen. Er kann insofern die Lösung der Frage, ob das gefundene Gift wirklich den Tod herbeigeführt hat, oder den Tod eines Individuums hätte herbeiführen können, unterstützen. Die letzte Entscheidung dieser Frage muss er dem Arzte überlassen.

Da der Chemiker nicht allein im Inhalte des Darmtractus, sondern auch in den sogenannten zweiten Wegen und Excreten das Vorhandensein gewisser Gifte nachweisen, da seine Untersuchung verschiedene Gifte in demselben Objecte darthun kann, so kann er einen Beitrag zur Lösung der wichtigen Frage liefern, ob der Tod eines Individuums wirklich durch das erwartete Gift bedingt war oder nicht. Auch hier bleibt der letzte Entscheid dem Arzte vorbehalten. Nur im Hinblick darauf, dass er geschehene Resorption eines Giftes beweisen kann, vermag er einen Beitrag zur Lösung der Frage, wie lange ein Gift im Körper vorhanden gewesen, bis der Tod erfolgt war, zu geben.

Der Chemiker kann ferner aus der von ihm beobachteten Vertheilung des Giftes auf die einzelnen Organe sich Rückschlüsse über die Art erlauben, in welcher dasselbe dem Körper einverleibt wurde. Es wird ihm mitunter gelingen nachzuweisen, dass ein tödtlich wirkender Stoff durch Subcutaninjection, oder Einspritzung in eine Vene, oder als Clysmata beigebracht wurde.

Die Frage, ob das Gift, welches aufgefunden worden, nicht etwa zufällig in den Untersuchungsgegenstand gelangte, kann der chemische Expert nur in einzelnen Fällen beantworten, auf die wir später eingehen wollen (exhumirte Leichen etc.). Auf die Frage, ob das Gift dem Objecte in böswilliger Absicht beigemischt worden, vermag er nur selten einzugehen, und zwar wenn die Beimischung in so plumper Weise ausgeführt worden, dass das Gift gar nicht an die rechte Stelle gelangte.

§. 12. Ueber die Bedeutung, die im Sinne des Richters bei hieher gehörigen Untersuchungen dem Ausfall einer chemischen Analyse beigelegt werden kann, sind kaum allgemeine Gesichtspunkte aufzustellen. Die Antwort wird für die verschiedenen Gifte nicht gleich ausfallen. Ich muss mir ein näheres Eingehen auf diesen wichtigen Gegenstand für den speciellen Theil vorbehalten. Hier mögen folgende allgemeine Sätze Platz finden.

1) Eine chemische Untersuchung auf Gifte wird stets nöthig sein, wenn unter verdächtigen Umständen Erkrankung oder Tod eintritt, ohne dass auf eine anderweitige Ursache derselben aus den etwa beobachteten Symptomen oder dem Resultat einer Obduction geschlossen werden kann. Ebenso wird sie verlangt werden müssen, in complicirten Fällen, wo dem Richter die zunächst vermuthete Erkrankungs- oder Todesursache nicht die wahre oder einzig mögliche zu sein scheint.

2) Eine chemische Untersuchung wird ferner nöthig sein, wenn im Allgemeinen eine Vergiftung angenommen werden kann, sei es aus zufälligen Nebenumständen oder beobachteten Symptomen, falls irgend ein Zweifel über die Beschaffenheit des benutzten Giftes oder auch darüber bleibt, ob nur ein oder mehrere Gifte jene Symptome hätten herbeiführen, oder ob die letzteren auch durch andere Umstände hätte veranlasst werden können. Die Fälle, wo mit aller Sicherheit aus beobachteten Krankheitssymptomen und den pathologischen Veränderungen, die diese begleiten oder bedingen, auf die Natur des Giftes geschlossen werden kann, sind selten. Wir können behaupten, dass heutzutage selten eine Vergiftung vorkommt, bei der man nicht Ursache hätte, chemische Versuche zur Nachweisung des Giftes anzustellen.

3) Wir dürfen nicht zugeben, dass, wenn sonstige Gründe zur Annahme geschehener Vergiftung hindrängen, der negative Ausfall der chemischen Untersuchung dieselben immer vernichte. Die Gründe hierfür sind theils schon früher angedeutet, theils sind sie darin zu suchen, dass der Verlauf der Intoxication bei einzelnen Giften ein ziemlich langsamer ist, so dass das Gift, wenn die Untersuchung angestellt wird, nicht mehr im Körper anwesend zu sein braucht.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> In Betreff dieses Gegenstandes hat uns Buchner (vergl. N. Repert f. Pharm. Bd. 17, 1868, p. 272) einen sehr lehrreichen Fall vorgeführt, in welchem das den Tod bedingende Quecksilberchlorid im Darmtractus der Leiche nicht mehr anzutreffen war.

Ferner sind einige Gifte so leicht zersetzlich, dass sie, noch ehe ihre Wirkung zu Ende ist, bereits zerstört werden.

4) Der negative Ausfall chemischer Untersuchungen kann nur selten eine Entlastung vom vorhandenen Verdachte der Vergiftung bewirken. Möglich wäre dieselbe bei einem Gifte, welches schnell tödtlich wirkt, bevor es aus dem Körper entfernt sein konnte, für welches ferner sehr genaue chemische Nachweisungsmethoden vorliegen und welches endlich den zersetzenden Einflüssen des lebenden Körpers und den Fäulnissproccessen in und ausserhalb einer Leiche einen bedeutenden Widerstand entgegenstellen kann (Strychnin), falls es nicht gelingt, in irgend einem Theile des Körpers das Gift nachzuweisen.

5) Eine quantitative chemische Untersuchung muss da verlangt werden, wo das beobachtete Gift oder seine nächsten Zersetzungsproducte zu den normalen Bestandtheilen des Untersuchungsobjectes gezählt werden können, oder wo doch die Vermuthung nicht abgewiesen werden kann, dass kleine Mengen dieses Giftes, die an sich keine oder geringere üble Folgen zu bedingen vermochten, auch zufällig oder als Medicament in das Object gelangen konnten.<sup>1)</sup> Die Zuverlässigkeit des so erlangten Resultates ist aber immer keine unbedingte. Wir können nicht erwarten, alles einem lebenden Körper zugeführte Gift nach dem tödtlichen Ausgange der Vergiftung wiederzugewinnen. Wir können auch, trotzdem zugegeben werden kann, dass auf diesem Gebiete manche Arbeiten in den letzten Jahren ausgeführt worden sind, die Vertheilung, welche die meisten Gifte im Körper erfahren, nicht genau berechnen. Nur dann ist ein erwünschter Ausfall zu erwarten, wenn, was in der Praxis allerdings meistens geschieht, weit mehr eines Giftes gereicht oder genommen worden, als zur Tödtung nothwendig ist.

6) Wenn in einem Speiserest, den ein Erkrankter zurückgelassen, Gift gefunden ist, dessen bekannte Wirkungsweise nicht vollkommen die Art der Erkrankung erklären kann, so ist, falls der Tod nicht erfolgt, die Vergiftung eigentlich nur dann erwiesen, wenn man das Gift oder seine nächsten nur für dasselbe charakteristischen Zersetzungsproducte im Blute oder in den Excreten des Körpers, namentlich im Harn, nachweisen kann. Dasselbe gilt, wenn bei der Untersuchung von Erbrochenem<sup>2)</sup> ein solches Gift gefunden worden. Wenn man

<sup>1)</sup> Auch hier will ich auf ein Beispiel hinweisen, welches Fresenius (vergl. Ztschr. f. anal. Chemie Bd. 6. 1867. p. 195) mittheilt. Es handelte sich um die Frage, ob kleine Mengen in einer Kindesleiche aufgefundenen Arsens durch den Ockeranstrich eines Sargdeckelbruchstücks veranlasst worden, welches letztere durch Fäulniss erweicht, eingestürzt war und sich den Leichenresten beigemischt hatte. Die Antwort lautete bejahend.

<sup>2)</sup> Leider ist Erbrechen gerade meistens das erste Anzeichen, welches für Vergiftung spricht und sehr oft wird dabei nicht daran gedacht, ein wie wichtiges Indicium hier gewonnen werden kann. War das Gefäss, in dem man die erbrochenen Substanzen aufgefangen, unrein, oder musste man letztere vom Boden auflösen, so kann man oft das gewonnene positive Resultat einer Untersuchung auf Gifte nicht ausnutzen.

im Inhalte des Darmtractus einer Leiche ein solches Gift findet, so ist auch hier die geschehene Vergiftung als Todesursache nur dann erkannt, wenn man darzuthun vermag, dass das Gift resorbirt worden.

§. 13. Leider liegen uns bei gerichtlich chemischen Untersuchungen die Stoffe, auf welche wir unsere Aufmerksamkeit zu richten haben, meistens in mehr oder minder complicirten Gemengen oder Verbindungen vor. In diesen ist der directe Nachweis eines bestimmten Giftes schon deshalb nicht thunlich, weil durch die begleitenden Stoffe die Reactionen desselben entweder völlig verhindert oder doch so bedeutend modificirt werden, dass eine sichere Erkennung und eine bestimmt formulierte Aussage über Vorhandensein oder Fehlen des Giftes unmöglich ist.

Dem Nachweis, dass ein Gift und was für ein Gift in einer zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, muss aus letzterem Grunde eine mehr oder minder weitgehende Bearbeitung der zu untersuchenden Substanzen vorangeschickt werden, welche den Zweck hat, fremde, nicht wesentliche Bestandtheile des Objectes entweder völlig zu zerstören, fortzuschaffen, oder für die anzustellenden analytischen Versuche unschädlich zu machen. In manchen Fällen können wir uns auch damit begnügen, den giftigen Stoff für sich abzuschneiden, ohne die übrigen ihn begleitenden Gemengtheile wesentlich zu alteriren (Phosphor, Blausäure).

§. 14. Bei Auswahl der für die gerichtlich chemische Analyse zu empfehlenden Abscheidungsmethoden der Gifte sind folgende allgemeine Regeln zu berücksichtigen:

a. Wenn dem Gerichts-Chemiker eine hierher gehörige Untersuchung übertragen wird, so wird nur selten gefragt, ob ein bestimmtes, namhaft gemachtes Gift vorhanden. Ist dies geschehen, so wird man natürlich zunächst auf dieses Gift prüfen und auch einen bedeutenden Theil des vorhandenen Materials zu seiner Ermittlung verbrauchen können. Selten wird aber der Chemiker sich damit begnügen, auf die ihm angedeuteten Stoffe zu reagiren und die gestellte Frage mit Ja oder Nein zu beantworten. Es ist eben nicht allein Pflicht nachzuweisen, ob ein Gift vorhanden, sondern es muss im Interesse der gerichtlichen Verfolgung eines Verbrechens oder zur Klärung eines Unglücksfalles wünschenswerth erscheinen, dass constatirt werde, ob ausser dem erwarteten Gifte noch andere für erstere verwerthbare Substanzen, z. B. charakteristische Verunreinigungen des Giftes, welche auf eine bestimmte Bezugsquelle hinweisen, zugegen sind.

b. Wir besitzen vorläufig keinen Weg, um durch ein und dieselbe Manipulation ermitteln zu können, ob überhaupt ein Gift vorhanden. Dagegen werden wir sehen, dass es gewisse Gruppen von Giften giebt, bei denen wir durch dieselbe Operation zu erfahren vermögen, ob ein Repräsentant der betreffenden Gruppe anwesend. Deshalb ist es klar, dass bei der Auswahl der Abscheidungs- und Trennungsmethoden diejenige den Vorzug verdient, welche gestattet, eine möglichst grosse Anzahl von chemisch ähn-

lichen Giften auf einmal in eine solche Form zu bringen, dass sie durch die gewöhnlichen analytischen Hilfsmittel constatirt werden können und dass stets diejenige Reaction die meist erwünschte ist, welche An- oder Abwesenheit möglichst vieler verschiedener schädlicher Stoffe wahrscheinlich machen kann. Wenn wir z. B. bei den meisten metallischen Giften finden, dass ihre Reactionen durch organische Stoffe beeinträchtigt oder verhindert werden, so würde diejenige Abscheidungsmethode die beste sein, durch die wir alle solche Gemenge in einen Zustand zu bringen vermögen, welcher directe Prüfung auf die einzelnen dieser Metalle gestattet. Und wenn uns z. B. der Schwefelwasserstoff erlaubt, durch charakteristische Niederschläge, welche er mit den meisten metallischen Giften giebt, Anwesenheit irgend eines derselben zu beweisen, so ist es klar, dass wir ihm zunächst andern Reagentien vorziehen, die uns nur die Gegenwart eines oder weniger dieser Metalle andeuten können.

c. Es muss wünschenswerth erscheinen, bei Abscheidung und Nachweisung eines Giftes möglichst wenig den ganzen Complex des Objectes zu alteriren. Wir werden sehen, dass die für Ausscheidung metallischer Gifte gebräuchlichen Methoden auf Zerstörung der beigemengten organischen Stoffe abzielen und dass wir bei dieser vorhandene organische Gifte vernichten. Letzterer Umstand muss entschieden als ein Nachtheil der Methode bezeichnet werden, der sich allerdings augenblicklich nicht vermeiden lässt, uns aber veranlassen muss, nach neuen Methoden zu suchen, die den Uebelstand umgehen. Das Ideal für die gerichtliche Chemie ist, Methoden zu finden, die uns gestatten, aus Gemengen verschiedener Stoffe durch ein und dieselbe Operation möglichst viel Gifte abzutrennen und dabei die sonstig vorhandenen Stoffe soweit unversehrt zu lassen, dass das Material noch auf andere Gifte untersucht werden kann.

d. Sicher muss es für den Richter auch von der grössten Wichtigkeit sein, zu erfahren, in welcher Form ein Gift in ein dem Chemiker vorgelegtes Object gelangte. Wenn die Untersuchung auf metallische Gifte Gegenwart von Quecksilber ergeben hat, wird z. B. die weitere Frage entstehen, in welcher Verbindungsform war es, als es in das Untersuchungsobject gelangte? Ist es als Zinnober oder Calomel, oder als stark giftiges Sublimat, oder Cyanquecksilber angewendet worden? Bei Benutzung der gewöhnlich gebräuchlichen Abscheidungsmethoden des Quecksilbers würde z. B. Cyan Zerlören sein. Wunsch muss hier bleiben, eine Methode zu gewinnen, die uns gestattet, das Cyanquecksilber als solches wieder abzuscheiden. Selbstverständlich kann solch eine Aufgabe absolut nie gelöst werden, da ja eben viele Gifte grosse chemische Verwandtschaft zu den Bestandtheilen des Körpers besitzen und Umsetzungen erfahren und da, selbst wo dies nicht geschieht, der zu suchende Stoff in Gemengen mit anderen vorliegt, die selbst oder deren Zersetzungsprodukte in vielen

Fällen die Eigenschaften der ursprünglich angewendeten Substanz mehr oder minder tief modificiren.

e. Aus dem Gesagten geht ferner schon zum Theil hervor, wie wünschenswerth es ist, das Material <sup>1)</sup> so einzutheilen, dass auf möglichst viele Klassen von Giften untersucht werden kann. Sollte keine Vermuthung über die Beschaffenheit des zu erwartenden Giftes vorliegen, so könnte man dabei folgendermassen verfahren. Man nimmt:

- 1) Zur Untersuchung auf flüchtige indifferente Gifte (Alkohol, Chloroform, Nitrobenzin, ätherische Oele etc.), Jod, Chlor, Cyanverbindungen und auf Phosphor:
  - a. vom Magen <sup>2)</sup>, Mageninhalte, von Erbrochenem und Speiseresten ein Fünftel,
  - b. vom Darne, Darminhalte und von den Faeces ein Viertel,
  - c. von der Leber, Milz, dem Hirne etc. ein Fünftel,
  - d. vom Blute und Harn ein Fünftel.
- 2) Zur Untersuchung auf Alkaloide, Ammoniakderivate (Anilin etc.), Glycoside, Cantharidin, Pikrotoxin:
  - a. vom Magen, Mageninhalte, von Erbrochenem, Speiseresten ein Fünftel,
  - b. vom Darne und Darminhalte und von den Faeces ein Viertel,
  - c. von der Leber, Milz, vom Hirne etc. ein Fünftel.
  - d. von Blut und Harn ein Fünftel.
- 3) Zur Untersuchung auf Gifte aus der Zahl der schweren und leichten Metalle [alkalische Laugen etc. <sup>3)</sup>]:
  - a. vom Magen, Mageninhalte, von Erbrochenem und Speiseresten ein Fünftel,
  - b. vom Darne, Darminhalte und von den Faeces ein Viertel,
  - c. von der Leber, Milz, Pancreas, sowie vom Hirne, den Lungen, Nieren, vom Muskelfleische etc., falls diese vorliegen, ein Drittel,
  - d. von Blut und Harn ein Drittel.
- 4) Zur Untersuchung auf stark ätzende oder giftige Säuren, soweit diese in den betreffenden Objecten vorhanden sein können:
  - a. vom Magen, Mageninhalte, von Erbrochenem und Speiseresten ein Fünftel,
  - b. vom Darne und Darminhalte, von den Faeces ein Achtel,
  - c. von der Leber, Milz etc. ein Fünftel,
  - d. von Blut und Harn ein Fünftel.

Für den Fall, dass bei völligem Fehlen von Indicien das Material

<sup>1)</sup> Das heisst die Substanz, welche übrig bleibt, nachdem das zur Controlle-Untersuchung und für die Vorversuche bestimmte Quantum abgenommen worden.

<sup>2)</sup> Man sollte niemals den Magen- oder Darminhalt ohne die Wandungen der Organe untersuchen, selbst nicht bei Untersuchung auf Blausäure, Phosphor und Alkaloide.

<sup>3)</sup> Auf letztere ist nur zu untersuchen, wenn nach den Vorproben (siehe diese) ihre Gegenwart wahrscheinlich wurde.

möglichst ausgenutzt werden sollte, könnte man auch in ein und derselben Portion auf mehrere der obenbezeichneten Klassen von Giften untersuchen. Man könnte z. B. den Rückstand der Portion, in welcher man auf Phosphor, Blausäure, Alkohol, ätherische Oele geprüft hat, später dem zur Isolirung der Alkaloide etc. vorgeschriebenen Verfahren unterwerfen; man könnte die nach Ausschüttelungen von Alkaloiden etc. bleibenden Reste noch auf Metallgifte verarbeiten.

In der Praxis wird man von diesem Vorschlage allerdings wohl nur im Nothfalle Gebrauch machen, schon weil die in dieser Weise durchgeführte Analyse viel Zeit in Anspruch nimmt.

Es wird ferner wünschenswerth erscheinen, mittelst gewisser, wenig Material erfordernder Vorversuche Fingerzeige über Anwesenheit oder Abwesenheit einzelner Klassen von Giften zu erlangen (conf. §. 15 ff.).

f) Ich muss mich gegen jeden Zwang aussprechen, den man dem chemischen Experten durch vorgeschriebene Schemata für den Gang der Untersuchung auferlegt. Wenn es selbstverständlich ist, dass man nur solche Leute zu Experten wählen darf, die ihrer Aufgabe gewachsen, so ist es auch dringend wünschenswerth, ihnen die Auswahl des bei der einzelnen Untersuchung einzuschlagenden Weges zu überlassen. Der Expert, der das Protokoll seiner Untersuchung ausführlich zu bearbeiten hat, wird den Gang der Untersuchung so einrichten, wie er es vor sich und der Wissenschaft verantworten kann. Ausserdem steht nichts im Wege, denselben Seitens des Staates für begangene Fehler zur Verantwortung zu ziehen.

g) Da es wünschenswerth ist, mit ein und derselben Portion eines Untersuchungsobjectes Reactionen auf möglichst viel Gifte vorzunehmen, muss so lange als irgend möglich vermieden werden, als Reagentien Stoffe anzuwenden, die selbst zu einer Vergiftung dienen können.

Es ist ferner nothwendig, dass alle Geräthe, namentlich die Porzellan- und Glasgefässe<sup>1)</sup>, welche bei den einzelnen Untersuchungen benutzt werden, frei von schädlichen Stoffen sind (Blei, Arsen etc.). Gerade der Umstand, dass Glas und Porzellan mit grosser Energie auf ihrer Oberfläche fremde Stoffe festhalten, die selbst durch Ausspülen nicht immer zu entfernen sind, hat hie und da zu der Verordnung geführt, bei gerichtlichen chemischen Untersuchungen nur neue Glas- und Porzellangefässe anzuwenden.

h) Endlich muss die grösste Aufmerksamkeit darauf verwendet werden, dass die in der gerichtlichen Analyse angewendeten Reagentien möglichst rein sind, und dass namentlich solche Verunreinigungen,

---

<sup>1)</sup> Namentlich wäre bei Porzellangefässen des Umstandes zu gedenken, dass sie beim Gebrauch leicht Risse in der Glasur erhalten, in die sich schädliche Stoffe ablagern können, welche selbst durch sehr vorsichtige Reinigung schwer zu entfernen sind.

welche selbst zu den Giften gerechnet werden dürfen, nicht vorhanden sind. Der chemische Expert soll sich endlich nicht allein von der Reinheit seiner Chemicalien selbst überzeugen, sondern auch in seinem Untersuchungs-Protokoll hervorheben, dass dies geschehen.

Die bezeichnete Prüfung muss sich auch auf das Filtrirpapier erstrecken, da bekanntlich im Handel nicht selten äusserlich gute Sorten desselben vorkommen, welche einen Gehalt an Blei, Kupfer, Eisen und dergl. zeigen.

# Specieller Theil.

## A. Vorproben.

§. 15. Aufgabe der Vorversuche, zu denen höchstens ein Zwanzigstel des disponiblen Materiales verwendet werden darf, ist es durch einzelne mit kleinen Mengen des Objectes angestellte Experimente Fingerzeige für An- oder Abwesenheit bestimmter Klassen von Giften oder einzelner Repräsentanten aus diesen zu erlangen. Gemeinschaftlich mit diesen chemischen Vorproben kann man, wenn das Untersuchungsobject ein Gemenge mehrerer Stoffe darstellt, physikalische Prüfungen anstellen, die häufig wichtige Anhaltspunkte für den Gang der Untersuchung und für unsere letzten Schlüsse gewähren. Ich will, um Wiederholungen zu vermeiden, nur in allgemeinen Zügen die hier nöthigen Versuche andeuten und die nähere Beschreibung derselben für die Besprechung der einzelnen Gifte aufsparen. Man untersucht

1) Die Beschaffenheit der übergebenen Stoffe: ob sie fest, flüssig, ob sie Gemenge von festen und flüssigen Substanzen darstellen; wie die Consistenz und ob sich mit blossem oder bewaffnetem Auge einzelne Gemengtheile erkennen lassen. Bei Resten von Speisen, bei Erbrochenem, Faeces, bei Untersuchung mit den Inhalten des Darms und Magens ist namentlich letztere Frage besonders ins Auge zu fassen. Man wird zunächst zusehen müssen, welche Gemengtheile mit blossem Auge erkennbar sind. Später wird, nachdem man kleine Proben auf einer Glasplatte dünne ausgebreitet hat, zu prüfen sein, ob nicht mittelst der Loupe oder dem Mikroskop weitere Bestandtheile erkennbar werden. Bei der Untersuchung mit letzterem ist namentlich auf folgende Gegenstände besondere Aufmerksamkeit zu verwenden:

a. Schwerlösliche krystallinische Substanzen. Arsenige Säure, Calomel, Quecksilberoxyd sind hier namentlich zu berücksichtigen. Finden sich krystallinische Stoffe, die Metallglanz besitzen, so wäre an Arsen, Antimon, Schwefelantimon und dergleichen zu denken. (Metallglänzende Kügelchen würden vorläufig als Quecksilber gedeutet werden.)

In manchen hierher gehörigen Fällen wird es von Nutzen sein, Schlemmversuche anzustellen. Namentlich wird es bei Vergiftungen

mit metallischem Arsen, arseniger Säure und dergleichen Stoffen dabei möglich sein, so viel des Giftes zu isoliren, dass es an seinen charakteristischen Merkmalen zu erkennen ist. Selbstverständlich dürfen die abgeschlemmten Flüssigkeiten nicht verworfen werden, sondern sind dieselben für die spätere Untersuchung aufzubewahren.

b. Organisirte pflanzliche oder thierische Stoffe. Es sind dieselben namentlich bei der Untersuchung von Speiseresten, von Erbrochenem oder Faecal-Massen, ferner des Magen- und Darminhaltes von doppelter Bedeutung. Einmal ist es wünschenswerth zu wissen, woraus eine Speise besteht, oder was für Speisen ein Erkrankter oder unter verdächtigen Umständen Gestorbener zuletzt zu sich genommen, dann aber ist es interessant zu wissen, ob nicht etwa Formelemente vorhanden, die uns als Träger oder Begleiter des einen oder andern Giftes bekannt sind. Bruchstücke mit grünlichem oder bläulichem Metallglanz, im Uebrigen aber ohne krystallinische Structur, würden die Frage rechtfertigen, ob nicht etwa Canthariden nachweisbar sind. Bei einer Vergiftung mit Krähenaugen würden uns ebenso die von der Oberfläche derselben stammenden Härchen (vergl. §. 175) auf den rechten Weg helfen. Wären die Blätter der *Juniperus Sabina*, der *Taxus baccata* genossen, so würden sich von diesen ziemlich lange Ueberbleibsel erhalten. Auch die Samen des Bilsenkrautes, der Belladonna, des Stechapfels, der *Taxus baccata* etc. widerstehen lange der Zersetzung und zeichnen sich durch charakteristische Formen aus (§ 211). Auch auf das Vorhandensein solcher Zellmassen, wie sie in höheren Pilzen, z. B. Champignons und ihren giftigen Verwechselungen vorkommen, ist zu achten.

Bei Beurtheilung der Frage, was für Nahrungsmittel in Mischungen anwesend, würden uns mitunter vorhandene Stärkemehlkörnchen helfen. Es ist dies nicht nur insofern möglich, als bekanntlich die Form der in den verschiedenen vegetabilischen Nahrungsmitteln vorkommenden Kügelchen eine für einzelne derselben ausserordentlich charakteristische ist (Kartoffeln, Reis, Cerealien, auch die in einzelnen giftigen Drogen vorkommenden), sondern auch schon deshalb, weil der Zustand, in dem sie vorliegen, ob sie unversehrt, oder mehr oder weniger aufgequollen sind, uns ein Bild dafür gewähren kann, ob eine Speise in leicht oder in schwer verdaulichem, ungenügend vorbereitetem Zustande vorliegt.

Es muss weiter auf das Vorkommen von Fett und fettreichen Pflanzentheilen Rücksicht genommen werden, einmal, weil auch diese uns ein Urtheil über die Beschaffenheit genossener Speisen und Medicamente gestatten, dann aber, weil sie unsere Aufmerksamkeit auf gewisse giftige Stoffe z. B. Crotonsamen richten können (§. 50).

Auf das Vorhandensein von Blutkörperchen, Eiterkörperchen, mikroskopischen Pilzen, Infusorien u. dergl. zu achten, kann für manche Fälle (Erbrochenes, Harn) geboten sein. Alle die Ergebnisse dieser Recherchen müssen genau zu Protokoll gebracht werden. Man achte auch auf das Vorhandensein von Bacterien.

Sowohl das sehr reichliche Vorkommen derselben, wie ihr Fehlen können von Werth sein, letzteres weil es gelegentlich die Aufmerksamkeit auf Gifte, welche stark antiseptisch wirken, richten kann. Ersteres könnte vielleicht bei der Erkennung einer Erkrankung durch sog. Fischgift von Werth werden.

2) Man kann ferner schon aus der Farbe gewisse Schlüsse auf die Natur des Giftes thun. Findet sich Erbrochenes intensiv roth, blau oder violett gefärbt, so kann man an Gegenwart von Anilinfarben und die schädlichen Verunreinigungen derselben denken. Blaue Farbe könnte die Aufmerksamkeit auf Indigschwefelsäure, oder auf Cyanverbindungen leiten, violette Farbe auf Tollkirschen. Allerdings kann auch ein unschädlicher Stoff solche Färbungen bedingen, z. B. Heidelbeeren etc. Gelbe Färbung der Magen- und Darmwandung, sowie des Muskelfleisches, tritt bei Vergiftung mit Pikrinsäure ein. Gelbe Färbung von Erbrochenem oder Mageninhalt kann auch auf Auripigment, chromsaure Salze etc. deuten, grüne Farbe auf eine geschehene Reduction der letztern, auch auf Scheele'sches Grün. Rothe Färbungen können durch Realgar, Zinnober, Quecksilberjodid, Mennige bedingt sein, schwarze durch Quecksilberoxydul, Kupferoxyd, Tinte etc.

3) Ist die Reaction des zu untersuchenden Objectes auf Lackmus, Curcuma etc. zu controliren. Starke Acidität dürfte in manchen Fällen Anlass geben, die Möglichkeit einer Vergiftung mit Säuren, mit Chlor oder Brom, Zinnchlorid, Antimonchlorid zu erwägen. Hervortretende Alkalescenz würde zur Prüfung auf ätzende Basen (Kali, Natron, Kalk, Baryt etc.) auffordern. Bei der Untersuchung von Körpertheilen kann die Prüfung von Lackmus und Curcuma schon deshalb nothwendig sein, um ein Bild zu erlangen, ob bereits Fäulniss eingetreten oder nicht und ob sich der Körpertheil in normalem oder abnormem Zustande befindet.

4) Durch den Geruch kann man häufig schon auf die Anwesenheit von Phosphor, Blausäure (vergl. § 70.7), von Alkohol, Aether, Chloroform, Jodoform, ätherischen Oelen, Camphor, Ammoniak, flüchtigen Alkaloiden, Anilin, Nitrobenzin, Phenol, Kreosot, Essigsäure und anderen flüchtigen Säuren, Chlor, Brom, Jod, flüchtigen Chloriden, Schwefelwasserstoff (von gewissen Sulfureten herrührend), Opium aufmerksam werden.

5) Es kann ferner von Vortheil sein, eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz entweder für sich oder mit Wasser und unter Zusatz von Säuren oder Basen zu erwärmen. Namentlich werden hier oft Gegenstände, welche sich durch charakteristischen Geruch auszeichnen, besser als bei gewöhnlicher Temperatur wahrgenommen. Bei Destillation der ungesäuerten Substanz können erkannt werden:

a. Phosphor, der neben seinem charakteristischen Geruch auch das seinen Dämpfen eigenthümliche Leuchten zeigen wird. Wo Phosphordampf oder aus dem Phosphor hervorgegangene phosphorige Säure auch nur spurweise vorhanden sind, werden sich ferner Dämpfe

entwickeln, die Streifen mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd getränkten schwedischen Filtrirpapiere schwarz färben. (Ueber die Unterscheidung dieser Reaction von derjenigen des Schwefelwasserstoffs und anderer flüchtiger Stoffe vergl. weiter unten §. 143.)

b. Jod und Brom. Durch die Farbe und den Geruch ihres Dampfes erkennbar.

c. Flüchtige Säuren, z. B. Blausäure (siehe §. 70. 71 u. 72) und Essigsäure.

Bei Destillation der mit Kalihydrat alkalisch gemachten Flüssigkeit erkennt man flüchtige Alkaloide wie Coniin, Nicotin und Anilin, Ammoniak etc. Man kann hierzu die Substanz gebrauchen, welche bereits zu den oben beschriebenen Destillationsversuchen gedient hatte.

6) Oft wird es von Nutzen sein, eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz der Dialyse zu unterwerfen, und zwar steht auch hier dem nichts im Wege, dass man die zu den vorher beschriebenen Versuchen benutzte Flüssigkeit anwendet. Man macht dieselbe jedenfalls aber wieder deutlich sauer.

Die Anstellung des dialytischen Versuches geschieht in folgender Weise:

Eine Portion der zu untersuchenden Substanz wird, wenn nöthig, zerkleinert, mit so viel destillirtem Wasser gemengt, dass ein dünner Brei entsteht und unter Zusatz von so viel Salpetersäure, dass eine saure Reaction eintritt, bei 35—45° C. 12 Stunden lang digerirt. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit destillirtem Wasser auf ihr ursprüngliches Volum verdünnt und in einem gläsernen Dialysator höchstens einen halben Zoll hoch geschichtet. Den Dialysator hängt

Fig. 1.



man in ein cylindrisches Gefäß, welches destillirtes Wasser, etwa das vierfache Volum der im Dialysator enthaltenen Flüssigkeit, enthält. Der Boden des Dialysators muss überall von Wasser gespült und das Niveau der Flüssigkeiten innerhalb und ausserhalb des Dialysators gleich hoch sein. (Fig. 1.)

Nachdem der Process 24 Stunden andauert, prüft man eine kleine Probe der äusseren Flüssigkeit, die man, wenn nöthig, auf  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{4}$  eingengt hat, mittelst Schwefelwasserstoff u. s. w. auf giftige Metalle (§. 340 u. ff.), eine andere auf Oxalsäure (§. 590), Meconsäure (§. 595), eine dritte (nach §. 159 ff.) auf Alkaloide.

Es scheint, als ob allerdings einzelne Verbindungen, namentlich solche des Quecksilbers und Silbers mit den Albuminaten durch eine sehr verdünnte Salpetersäure nicht so weit zersetzt werden, dass Verbindungen des Metalles diffundiren, aber wir dürfen vorläufig die Vermuthung aussprechen, dass auch bei ihnen ein gewünschtes Resultat erlangt werde, wenn man sie mit stärkerer Salpetersäure der

Digestion unterwirft und dann später vor dem Einbringen in den Dialysator mit Wasser verdünnt. Jedenfalls wird dabei so viel des Metalles diffundiren, dass man einige Reactionen des betreffenden Körpers anstellen kann. Da aber concentrirte Salpetersäure namentlich auf organische Gifte bei längerer Digestion zersetzend wirkt, so ist es rathsam die ursprünglich mit verdünnter Säure behandelte Portion, nachdem sie der Dialyse unterworfen gewesen, heraus zu nehmen, mit concentrirterer Säure zu digeriren und dann zum zweiten Male im Dialysator zu untersuchen.

Vermuthet man Cantharidin, so kann man die der Dialyse unterworfen gewesene saure Flüssigkeit später mit Kalihydrat stark alkalisch machen und nun wieder der Dialyse aussetzen. Die äussere Flüssigkeit wird nach 24 Stunden abgegossen, mit Schwefelsäure sauer gemacht, mit Aether geschüttelt, der Aether verdunstet und der bleibende Rückstand geprüft, ob er, auf die Haut gebracht, Blasen ziehe.

Endlich kann man einen kleinen Theil des Untersuchungsobjectes ohne Zusatz von Säure oder Alkali dem Diffusionsversuche unterwerfen. Derselbe kann Antwort geben auf die so wichtige Frage, ob das Untersuchungsobject das Gift noch in wasserlöslicher Form enthält. Als Beispiel wie wichtig gerade dieser Punkt werden kann, ziehe ich den schon erst citirten Presenius'schen Fall an (p. 7 Anm.). Das dort gefundene Arsen war in unlöslicher Form vorhanden, während bei der ziemlich gleich lange beerdigten Leiche eines mit Arsen vergifteten Mannes es noch gelöst ins Diffusat einging. Sehr wichtig ist es im Falle, dass die Destillationsprobe Blausäure ergab, im Diffusate auf Blutlaugensalz zu prüfen (§. 71 ff.).

7) Man kann ferner einen Theil des Objectes nach Digestion mit verdünnter Säure einem electrolytischen Versuche auf Metalle unterwerfen, wie ich ihn in §. 387, §. 395, 3, §. 408, 3, §. 421, §. 435, 4 und §. 476, 10 nach dem Vorgange von Bergeret und Mayençon beschreiben will, oder

8) Eine Probe nach der Methode von Verykens auf Metalle untersuchen (§. 339, XII).

Man hat auch wohl den Vorschlag gemacht, toxicologische Vorversuche mit einem Theil des Objectes anzustellen. Ein solcher Vorschlag hatte nach meiner Ansicht nur so lange Bedeutung, als die gerichtliche Chemie nicht existirte oder sich noch in den Anfängen befand. Bei dem, was augenblicklich geleistet werden kann, halte ich es für unwürdig und schädlich, wenn man das kostbare Material zu solchen Versuchen verwendet, deren positives Resultat niemals den Sachverhalt ausser Zweifel stellt und schon im Hinblick auf die durch Fäulniss entstehenden Gifte gleichfalls nie die chemische Bestätigung entbehrlich macht, deren negativer Ausfall aber im Hinblick auf die Immunität der Thiere gegen einzelne Gifte ebenfalls kein absolutes Beweismittel darbietet.

§. 16. Liegt keine auf ein bestimmtes Gift gerichtete Anfrage vor, so ist es Regel, zuerst auf die Klasse von Giften zu untersuchen,

von der nach dem Ausfall der Vorproben ein Repräsentant zu erwarten steht. Man braucht, wenn die Untersuchung ein positives Resultat ergeben hat, oft nicht weiter auf die Klassen von Giften zu reagiren, deren Abwesenheit nach dem Ausfall der Vorproben wahrscheinlich ist. Es bleibt dann noch ein Rest zur Verfügung, den man, wenn nöthig, zur quantitativen Bestimmung des gefundenen Giftes, oder zur Darstellung grösserer Mengen des Corpus delicti, oder endlich zu weiteren Controllversuchen verwerthen kann.

§. 17. Ist bei den Vorproben keinerlei Anzeichen des Vorhandenseins von Ammoniak, Ammoniakderivaten und flüchtigen Alkaloiden, Phosphor, Schwefelmetallen, Chlor, Brom, Jod, Cyan, ätzenden und flüchtigen Säuren, Alkohol, Aether, Chloroform, ätherischen Oelen, Camphor, Nitrobenzin, Anilinfarben, Pikrinsäure, Metalle erzielt worden, und liegt kein bestimmter Verdacht für eine dieser Substanzen vor, so braucht man auch nicht weiter auf sie zu untersuchen.

B. Verfahren die einzelnen Gifte abzuscheiden und zu erkennen.

#### Vorbemerkungen.

§. 18. Schon in §. 14 habe ich angedeutet, wie man in einem Falle, in dem das vorhandene Material möglichst auszunutzen ist, nach und nach in einem und demselben Theile des Objectes auf die grössere Menge zu berücksichtigender Gifte untersuchen kann. Jenem Vorschlage will ich, um meinen Gegenstand möglichst systematisch abzuhandeln und Wiederholungen zu vermeiden, in Betreff der Reihenfolge, in welcher ich die Gifte bespreche, mich anschliessen, sodass sich durch das ganze Buch gewissermassen als leitender Faden ein systematischer Gang der Analyse zieht, der uns wenigstens die wichtigsten Gifte vorführt.

Wir hätten demnach unser Material in vier grosse Gruppen zu ordnen, die derart auf einander folgen sollen, dass diejenigen Untersuchungen, durch welche das Object am stärksten verändert wird, in die 3te und solche, welche nur ausnahmsweise angestellt werden, in die 4te kommen.

Jeden Abschnitt werde ich mit allgemeinen Erörterungen über die in denselben zu verweisenden Gifte, die Art ihrer Wirkung und Abscheidung etc. einleiten. Sodann einen Wegweiser zur Unterscheidung der wichtigeren Gruppenglieder und endlich die eingehende Besprechung derselben folgen lassen.

Specielle Methoden zur Lösung bestimmt formulirter Fragen etc. werde ich an geeigneter Stelle anbringen.

Jedenfalls bleibt es dem Experten überlassen, ob er mit einer Portion seines Materiales den ganzen Gang durchmachen oder die in §. 14 proponirte Vertheilung desselben und die gleichzeitige Untersuchung auf die Hauptgruppen ausführen will. In letzterem Falle wird er in jedem der vier Abschnitte des Buches den dort behandelten Gegenstand soweit nöthig abgegrenzt finden. Abkürzungen des ganzen

Ganges oder seiner einzelnen Theile werden sich nach dem Ausfall der Vorversuche zu richten haben.

I. Gifte, welche durch Destillation des Untersuchungsobjectes abgeschieden werden können.

#### Allgemeine Bemerkungen.

§. 19. In diesen Abschnitt sind folgende Substanzen zu verweisen: Ammoniak und flüchtige amidische Körper, Anaesthetica (Chloroform, Chloral etc.), Alkohol, Aether und verwandte Flüssigkeiten, flüchtige Oele, Nitrobenzin, flüchtige Säuren, Phenol und Kreosot, fuselartige Körper, Chlor, Brom, Jod, Phosphor.

Eine Vereinigung derselben ist hier nur durch den Umstand bedingt, dass sie durch ähnliche analytische Operationen aus dem zu untersuchenden Gemenge abgeschieden werden können. Ihre Ungleichheit erklärt es, wenn sich ausser dem auf ihre Abscheidung Bezüglichen über sie kaum etwas gemeinschaftlich Gältiges sagen lässt, es sei denn, dass hervorgehoben würde, wie gerade für diese Körper die Vorversuche mit die wichtigsten Fingerzeige liefern. Für viele derselben wird eine weitere Prüfung umöthig, wenn der Vorversuch ohne positives Resultat blieb.

Ausser den eben bezeichneten Giften und Medicamenten giebt es noch eine Anzahl solcher, welche mit Wasserdämpfen eben nur in geringer Menge verflüchtigt werden und welche man deshalb besser durch Ausschütteln oder mittelst anderer Methoden isolirt. Cantharidin, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Salicylsäure, Benzoösäure, Chloral u. A. sind hier zu berücksichtigen.

§. 20. Wir können diesen Abschnitt in zwei Unterabtheilungen spalten, deren erstere das Ammoniak und die flüchtigen Amide, d. h. Körper umfasst, welche, wenn sie überhaupt vorhanden sind, nur aus alkalisch reagirenden Gemischen abdestillirt werden können. Die zweite grössere Abtheilung würde die übrigen Gruppenglieder aufnehmen, die zwar theilweise auch aus neutralen, ja selbst alkalisch reagirenden Gemischen gewonnen werden können, bei denen es aber zweckmässig ist, vor der Destillation eine kleine Menge verdünnter Schwefelsäure zuzusetzen, nicht mehr als dass deutlich saure Reaction eintritt. Wenn in die zweite Abtheilung auch das Chloral verwiesen wird, so geschieht das, weil dasselbe im Zusammenhang mit dem Chloroform besprochen werden muss.

a. Körper, welche aus alkalischer Flüssigkeit destillirt werden, (Ammoniak und Amide).

#### Ammoniak.

§. 21. Von Vergiftungen mit Aetzammoniak, welches als Arzneimittel und als in der Technik verwerthete Substanz zugänglich

ist, sind bei Orfila (a. a. O.) einzelne Fälle mitgetheilt<sup>1)</sup>. Neben Vergiftungen nach Einführung der wässrigen oder alkoholischen Lösung des Ammoniaks in den Darm, sind auch solche beachtenswerth, in denen das gasförmige Ammoniak eingeathmet wurde und bei denen nach dem Tode eine geringere oder stärkere Affection der Schleimhäute des Respirationsapparates sichtbar wird. Ob mit kohlen-saurem Ammoniak, das dem Aetzammon in der Wirkung nahe steht, bereits Vergiftungen bei Menschen vorgekommen, muss ich dahin gestellt sein lassen, ebenso ob sonstige in Medicin oder Technik benutzte Ammoniakverbindungen (Chlorammonium, schwefelsaures, bernsteinsaures, essigsäures Ammoniak, Linimentum ammoniatum etc.) zu solchen Veranlassung gegeben haben. Die Wirkung des Aetzammoniaks<sup>2)</sup> (und kohlen-sauren Ammoniaks) stimmt im Allgemeinen mit derjenigen der Alkalien überein (§. 529). Es kommt bei ihnen vorzüglich die bedeutende Alkalescenz in Betracht, welche Aetzungen, Entzündungen der Schleimhäute veranlasst. Die Veränderungen, welche der Blutfarbstoff durch Ammoniak erfährt, sollen nach Bogomoloff und Koschlakoff denen nach Phosphorwasserstoffeinwirkung gleichen (§. 149). Das Oxyhaemoglobin werde gelblich, dann gelbbraun, endlich braungrün, während allmählig die Absorptionsstreifen schwänden<sup>3)</sup>, das Blut hell und dünnflüssig. Nach Untersuchungen, welche Hirt ausgeführt hat und welche auch in meinem Laboratorium bestätigt wurden, sieht man bei Thieren, welche reichlich Ammoniakdämpfe eingeathmet resp. dadurch getödtet wurden, das Blut zwar dunkler gefärbt, dasselbe aber doch befähigt, in Berührung mit atmosphärischer Luft wieder schnell hellroth zu werden und das normale Spectrum zu geben. Auch die rothen Blutkörperchen zeigten sich in solchem Blut zunächst erhalten. Ich bezweifle, dass man vorläufig durch spectroscopische oder mikroskopische Untersuchung des Blutes aus Leichen von durch Ammoniakdämpfe Getödteten eine sichere Diagnose erlangen kann. Diese Ansicht, die ich bereits 1885 in der zweiten französischen Ausgabe dieses Buches vertrat, steht völlig im Einklang mit den Untersuchungen, welche Belky in seiner Arbeit über die Wirkung gasförmiger Gifte angestellt hat. Vergl. Arch. f. path. Anatom. Jg. 1886, B. 106, p. 148 ff. Der Hauptunterschied des Ammoniaks von den meisten Giften liegt in seiner Flüchtigkeit. Wenn dieselbe einerseits die örtlichen Wirkungen dieser Substanz minder lange andauern lässt, so gestattet sie andererseits auch die

<sup>1)</sup> Einige andere Fälle publicirt Thomas im Journ. de Chim. méd., Jahrg. 1869 Mai, p. 208, Stern im Med. Corresp.-Blatt für Württemberg, Jahrg. 1868, Nr. 37. Vergl. ferner Arch. f. klin. Med., Bd. 45, H. 3 u. 4 (1869). Stevenson in Guy's Hosp. Rep. T. 17, p. 225. Im Jahre 1880 berichtete Falk in seinem Lehrbuch der pract. Toxicologie über 30 Fälle, wovon 2 Giftmorde, 8 Selbstmorde und 20 zufällige Vergiftungen waren. — Vergift. mit Eau de Raspail, siehe bei Tardieu-Roussin (Étude médico legale).

<sup>2)</sup> Siehe darüber Boehm und Lange im Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmacol., Bd. 3, p. 364 u. Funke im Arch. f. Phys., Jahrg. 1847.

<sup>3)</sup> Centrbl. d. med. Wissensch., Jahrg. 1868, Nr. 39 u. 40.

chemische Nachweisung wenigstens dort, wo noch Speisereste vorhanden sind, oder bald nach geschehener Vergiftung Vomieren erfolgte und das Erbrochene zur Untersuchung vorgelegt werden kann. Es wird hier wohl stets neben alkalischer Reaction der starke Geruch des Ammoniaks hervortreten, der ja auch dem kohlen-sauren Salze eigenthümlich ist. Bei einer Destillation des, wenn nöthig, mit Wasser, besser mit Alkohol, zu dünnem Brei angerührten Objectes wird man ein alkalisch reagirendes Destillat erzielen, welches, mit Schwefelsäure genau neutralisirt und dann im Wasserbade verdunstet, einen in Alkohol unlöslichen Salzrückstand liefern muss. Man kann die Untersuchung auf Ammoniak mit der auf freie Alkalihydrate, Baryhydrat etc. combiniren, indem man das Auskochen mit Weingeist in einer Retorte vornimmt und die sich entwickelnden Dämpfe vorsichtig abkühlt. Das Destillat müsste, wenn genügend lange erwärmt worden, das Ammoniak, der Rückstand in der Retorte die genannten Hydrate gelöst enthalten. Allerdings kann dem Experimente nur dann Bedeutung zuerkannt werden, wenn dasselbe so bald vorgenommen worden, dass inzwischen nicht Fäulniss resp. alkalische Gährung im Objecte eingetreten sein konnte.

Auch die Eventualität darf nicht aus den Augen gelassen werden, dass die Vergiftung mittelst eines festen Alkalis stattgefunden habe, welches seinerseits wieder auf einzelne Bestandtheile des Objectes (Albuminate etc.) chemisch zersetzend eingewirkt und aus diesen Ammoniak frei gemacht haben kann.

Da bei Vergiftungen mit Ammoniak der Tod oft nicht sogleich, sondern erst nach Stunden oder Tagen eintritt, so wird in den meisten Fällen nach dem Tode weder aus dem Magen- noch Darm-inhalt Ammoniak abgeschieden werden können, oder wenigstens, wenn dies auch möglich sein sollte, nicht mehr zu beweisen sein, dass in der That dieses Ammoniak die Ursache des Todes gewesen. Auch andere Vorgänge könnten Gegenwart von freiem Ammoniak in jenen Körpertheilen bedingen und es können bei manchen Leichen in den ersten 24 Stunden, die man in der Regel zwischen Tod und Section verstreichen lässt, schon Zersetzungen eintreten, die Ammoniak liefern. Auch im Harn können Ammoniak und seine Salze vorkommen, doch auch dieser Umstand ist hier nicht zu benutzen, da eben der Harn oft sehr bald in alkalische Gährung gelangt, bei der aus dem Harnstoff desselben kohlen-saures Ammoniak hervorgeht. Auch krankhafte Vorgänge können eine erhöhte Ammoniak-Absonderung bewirken und andererseits findet man oft, wo notorisch Ammoniak und seine Salze in den Körper gebracht sind, dieselben nicht im Harn wieder, weil sie durch synthetische Processe in Harnstoff etc. umgewandelt sind.

§. 22. Hat man Ursache, Ammoniak als Veranlassung einer Vergiftung anzusehen und hat man aus Körpertheilen, Speiseresten oder Erbrochenem, wie oben gezeigt, ein Destillat gewonnen, welches das Gift im freien Zustande enthält, so kann man mit demselben folgende Versuche anstellen.

Die Salzmasse, die nach dem Verdunsten der mit Schwefelsäure neutralisirten Flüssigkeit zurückgeblieben ist, giebt, in wenig Wasser gelöst, mit Natronhydrat (nicht Kali) unter Vermeidung eines Verspritzens von Natron erhitzt, den deutlichen Geruch nach freiem Ammoniak. Ein Stück schwedischen Filtrirpapieres, welches in frisch bereitete wässrige Hämatoxylinlösung (1:100) getaucht worden, sogleich in die Dämpfe gebracht, färbt sich prachtvoll blauviolett. Schwedisches Filtrirpapier, mit einer Lösung von Rosolsäure benetzt, wird purpurfarben, solches, mit Phenolphthaleinlösung befeuchtet, schön roth, solches mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränkt, färbt sich in den Dämpfen schwarz, Papier, mit Nessler's Reagens<sup>1)</sup> befeuchtet, bräunlich, ein Streifen feuchten Curcumapapieres braun, rothes Lackmuspapier blau. Etwas grössere Mengen werden mittelst eines in concentrirte Salzsäure getauchten Glasstabes erkannt an den sich bildenden weissen Nebeln. Leitet man die Ammoniakdämpfe in verdünnte Salzsäure, oder wendet man zur Sättigung des oben erwähnten ersten Destillates Salzsäure an, so hinterlässt die salzsaure Lösung beim folgenden Verdunsten ebenfalls einen weissen Salzrückstand, der in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist. Letzterer Rückstand, in wenig Wasser gelöst, giebt, mit überschüssigem Platinchlorid versetzt und zur Trockne gebracht, gelbes Ammoniumplatinchlorid, welches in Aetherweingeist schwer löslich ist und zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks benutzt werden kann. Dasselbe enthält in 100 Theilen 7,61 Theile Ammoniak. Um sicher zu sein, dass aus dem Objecte der Untersuchung alles Ammoniak ins Destillat gelangte, ist es nothwendig, die Destillation lange andauern zu lassen. Man kann von Zeit zu Zeit die entwickelten Dämpfe mittelst Hämatoxylinpapier prüfen und muss so lange fortfahren zu destilliren, bis dies nicht mehr von den Dämpfen verändert wird. Zusatz von Alkohol begünstigt den schnellen Uebergang des Ammoniaks in das Destillat. Das Destillat muss in Sublimatlösung weissen Niederschlag geben.

§. 23. Da in Speiseresten oder Erbrochenem das Ammoniak durch Säuren theilweise neutralisirt sein kann, so kann es wünschenswerth werden, auch dieses gebundene Ammoniak abzusecheiden. Auch hier ist die Destillation mit Natronhydrat empfohlen worden. Man darf aber nicht vergessen, dass Natronhydrat namentlich in der Wärme auch Albuminate und ähnliche Stoffe so verändern kann, dass ein Theil ihres Stickstoffs in Form von Ammoniak oder diesem ähnlich reagirenden Stoffen entweicht. Wo dies zu befürchten, kann man die Abscheidung des Ammoniak auch mit Magnesia erreichen. Alkoholzusatz ist auch hier zu empfehlen. Es ist das Object mit Wasser zum dünnen Brei zu verwandeln, zu filtriren, zu einem bekannten Quantum des Filtrates ein gleiches Volum Alkohol von etwa 90°

<sup>1)</sup> Eine wässrige Lösung von 1 Th. Quecksilberchlorid wird mit einer Solution von 2½ Th. Jodkalium in 6 Th. Wasser und dann mit einer Solution von 6 Th. Kalihydrat in 6 Th. Wasser versetzt, endlich auf 36 Gewth. verdünnt.

zuzufügen, nochmals zu filtriren und das Filtrat mit Magnesia usta zu mischen. Man destillirt nur so viel Flüssigkeit ab, dass ihr Volum demjenigen des zugesetzten Weingeistes gleich kommt. Sollte noch Ammoniak im Rückstande vorhanden sein, so versetzt man noch einmal mit gleicher Menge Alkohol und wiederholt die Destillation in angegebener Weise. Zur quantitativen Bestimmung wird das Destillat mit Salzsäure neutralisirt, mit Platinchlorid vermischt, verdunstet und mit dem Rückstande wie oben verfahren. Vergl. auch meine „Pflanzenanalyse“ p. 81.

Selbstverständlich braucht man, um zu ermitteln, wie viel freies Ammoniak noch in einem Untersuchungsobjecte vorhanden, nur eine Probe desselben ohne Zusatz von Magnesia mit Alkohol zu destilliren.

Falls man das aus Hydrargyrum amidato-bichloratum abschcheidbare Ammoniak nachweisen wollte, in der Absicht, nachdem Quecksilber gefunden, eine Vergiftung gerade mit ersterem Präparate darzuthun, so würde man mit Natronlauge erhitzen müssen, durch dieselbe aber nur einen Theil des vorhandenen Stickstoffs und Wasserstoffs in Form von Ammoniak austreiben (siehe §. 398).

§. 24. Als Corpus delicti bei einer Untersuchung auf Ammoniak kann man einen Theil des Platindoppelchlorides einreichen.

§. 25. Alles bisher Gesagte gilt nur von solchen Vergiftungen, bei denen das Ammoniak in den Dartractus gelangt war. Für die Nachweisung einer Vergiftung durch eingeathmete Ammoniakdämpfe (Luft in Räumen, in welchen Guano lagert, in den Reinigungsräumen der Leuchtgasfabriken, in der aber auch Cyanammonium vorkommen kann etc.) kann der Chemiker nur insofern etwas beitragen, als er reichliche Mengen des fraglichen Gases in der Luft constatirt, in welcher die Erkrankung erfolgte. Qualitativ würde diese Aufgabe dadurch erreicht werden, dass das erwähnte Hämatoxylin- oder Phenolphthaleinpapier, ebenso Papier mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränkt, nachdem sie kurze Zeit in der fraglichen Atmosphäre aufgehängt gewesen, die bereits bezeichneten Färbungen annehmen. Will man annähernd quantitativ nachweisen, wie viel Ammoniak vorhanden, so lasse man in einer Woulf'schen Flasche ein gemessenes Luftquantum durch eine bekannte Menge der zur Bestimmung des Kalihydrates dienenden titrirten Schwefelsäure streichen (§. 538). Wenn die Luft wirklich zu ernstlicheren Erkrankungen Anlass gegeben, so dürften 5—10 Liter genügen, die Ammoniakmenge annähernd genau festzustellen. Durch Rücktitriren des Säureüberschusses mittelst Natronlauge (§. 538) bestimmt man schliesslich, wie viel der in den Apparat gegebenen Säure durch Ammoniak gesättigt worden. Jeder CC. Säure, der durch Ammoniak neutralisirt wurde, entspricht 0,017 Gramm. Gewöhnliche atmosphärische Luft hat einen Gehalt an Ammoniak von durchschnittlich 1,3—3,3 Theilen auf 10 Millionen.

Bekanntlich erfolgt der Tod nach Einathmung von Ammoniakgas mitunter sehr plötzlich. Es wäre, wenn in solchem Falle die Section

bald vorgenommen würde, rathsam, den Chemiker zuzuziehen, damit er versuche, in dem Inhalt der Lufröhre etc. noch Ammoniak darzut thun.

§. 26. Die Aetzammoniakflüssigkeit enthält fast durchgängig 9,75 bis 10 % Ammoniak. Sie ist farblos, hat ein spec. Gew. gegen 0,96, schmeckt äusserst stark caustisch und besitzt den Geruch des Ammoniaks. Ueberschüssige Weinsäure giebt farblos krystallinischen Niederschlag, der etwas weniger schwer löslich als das saure weinsaure Kali ist und, mit Kalihydrat erwärmt, Ammoniak entlässt. Mit Weingeist ist Aetzammoniakflüssigkeit in allen Verhältnissen mischbar. Die durch Schütteln von wässriger Ammoniaklösung mit Oel dargestellten Linimente dunsten schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab.

Das kohlen saure Ammoniak des Handels kommt in festen, strahligh krystallinischen, durchsichtigen Massen vor, die sich beim Liegen bald mit einer weissen pulverigen Kruste überkleiden und allmählig ganz zu zweifach saurem Salz zerfallen. An der Luft dunsten sie reichlich Ammoniak ab, auch die wässrige Lösung derselben, die etwa in 3-4 Theilen 1 Theil Salz enthält, giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur, reichlicher beim Erwärmen, davon ab. Beim Erwärmen verflüchtigt sich kohlen saures Ammoniak völlig. Die wässrige Lösung trübt Kalk- und Barytwasser. Das Ammonium carbonicum pyro-oleosum ist ein durch Destillation thierischer Stoffe gebildetes, Empyreuma enthaltenes Salz. Der Geruch des Empyreuma wird deutlich hervortreten, nachdem man das Salz mit Schwefelsäure neutralisirt hat. Die Salze des Ammoniums mit Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure sind farblos und gleichen in vielen Eigenschaften den entsprechenden Kalisalzen. Mit Kali- oder Natronlauge erbitzt, geben sie Ammoniak ab. Ihre mit Salpetersäure angesäuerte Lösung wird durch phosphormolybdänsaures Natron (siehe §. 159. 1) gelb gefällt.

#### Flüchtige amidische Substanzen.

§. 27. Was so eben vom Ammoniak gesagt worden, gilt auch von einzelnen solcher flüchtiger Derivate desselben, in denen Wasserstoff als durch organische Radicale vertreten gedacht werden kann (amin- und amidartige Verbindungen).

Viele derselben stehen dem Ammoniak hinsichtlich der Basicität nahe (Methylamin, Trimethylamin, Aethylamin). Manche theilen mit dem Ammoniak die Reaction auf Hämatoxylin, Lackmus, Curcuma. Einzelne sind auch durch den Geruch kaum von ihm zu unterscheiden (Methyl-, Aethylamin) und einzelne endlich können wie das Ammoniak durch Zersetzung mittelst Kali- oder Natronhydrat aus Bestandtheilen des pflanzlichen und thierischen Körpers gebildet werden.

Wenn vorläufig Vergiftungen mit hierher gehörigen Stoffen kaum vorgekommen sein dürften und auch kaum Anssicht vorhanden, dass dies sobald geschehen werde, so interessiren sie uns doch, weil sie als Zersetzungsprodukte anderer organischer Stoffe auftreten können. Wir wollen in Bezug auf diese Amide hier darauf hinweisen, dass sie grösstentheils schwerer flüchtig als das Ammoniak (einzelne bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind — Trimethylamin) und dass sie, so weit sie bisher untersucht werden konnten, sich von diesem dadurch unterscheiden, dass ihre salz-, oxal- und schwefelsauren Verbindungen in Alkohol leichter als die des Ammoniaks löslich sind. Letzterer Umstand ermöglicht eine Trennung dort, wo einmal zu befürchten wäre, dass mit abgeschiedenem Ammoniak amidische Stoffe in das Destillat gelangt wären.

Einige der hierher gehörigen Körper gehen auch dann theilweise ins Destillat über, wenn ihre Salze, auch sogar die etwas freie Säure haltenden Lösungen derselben, erhitzt werden. Man muss auf diese Dissociation, die im geringen Grade bei den Ammoniumsalzen selbst bemerkt wird, namentlich bei Untersuchung stark gefaulter thierischer Substanzen vorbereitet sein<sup>1)</sup>, um nicht verleitet zu werden, ein flüchtiges Alkaloid anzunehmen.

Strenge genommen, gehören auch das Anilin und die flüchtigen Alkaloide, Nicotin, Coniin etc. hierher. In der That gelingt auch ihre Abscheidung aus Speiseresten, Erbrochenem, Magen- und Darminhalt, ihre Trennung von Ammoniak etc. nach den oben angedeuteten Principien ziemlich gut (vergl. auch Vorproben). Da aber manches von den sogenannten nicht flüchtigen Alkaloiden zu sagende Allgemeine auch für sie gilt und ferner auch die für diese zu besprechenden Abscheidungsmethoden auf sie Anwendung finden, so wollen wir ihre Besprechung bis auf spätere Gelegenheit verschieben.

b. Flüchtige Körper, welche besser aus angesäuerter Mischung abdestillirt werden.

§. 28. Ist durch die Vorversuche ein in diese Gruppe gehöriger Körper wahrscheinlich gemacht worden, so muss das Object, wenn nöthig, mit soviel Wasser versetzt werden, dass es dünnflüssig wird, darauf wird die erforderliche Menge von Schwefelsäure (§. 20) zugefügt, das Gemenge in eine Glasretorte gebracht und, nachdem ein Liebig'scher Kühler angelegt worden, destillirt. Man kann, da die Mehrzahl der hier zu berücksichtigenden Flüssigkeiten unter 100° C. sieden, oder wenigstens in Gemeinschaft mit Wasserdämpfen bei etwas unter 100° übergehen (auch Terpentinöl etc. thut das), das Erwärmen zunächst im Wasserbade vornehmen. Bei vielen Substanzen (Alkohol, Chloroform etc.) wird es sehr zweckmässig sein, die Destillation im luftverdünnten Raume vorzunehmen. Um das Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, kann man, wenn nicht Chlor oder Verbindungen desselben, Brom, Jod, Phosphor zu erwarten sind, Platinschnitzel in die Retorte bringen. Auch darf man, namentlich wenn schwer flüchtige Gifte, welche in Wasser schwer löslich sind (äth. Oele, Nitrobenzin etc.) zu ermitteln sind, durch die im Wasserbade erhitzte Flüssigkeit Wasserdämpfe von 100° leiten, wobei man natürlich auf die Mithülfe der Luftverdünnung verzichten muss.

Sind in Wasser lösliche flüchtige Säuren oder Phenol, Kreosot u. dergl. zu erwarten, so kann man das Erhitzen der Retorte im Chlorcalciumbade vornehmen, während man Wasserdampf hindurchleitet. In vielen Fällen wird man bei Gegenwart äth. Oele, der Carbolsäure und ähnlicher Körper nur so wenig derselben in das Destillat bekommen, dass sie trotz ihrer Schwerlöslichkeit vom über-

<sup>1)</sup> Vergl. Felletar in der ungar. Wochenschr. für Pharm. Jg. 1874.

destillirten Wasser völlig aufgenommen werden. Man muss dann mit dem Destillate eine Ausschüttelung vornehmen, durch welche der flüchtige Stoff dem Wasser wieder entzogen werden kann. Als Lösungsmittel empfehlen sich zu diesem Zwecke ein möglichst leicht-siedender Petroleumäther und Aether. Man lässt die Ausschüttelungen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunsten, und berücksichtigt den Geruch des Rückstandes, sobald das Lösungsmittel völlig sich verflüchtigt hat.

§. 29. Man kann versuchen, in den Destillaten nach folgendem Schema den vorhandenen flüchtigen Körper darzuthun.

I. Die übergelassenen Dämpfe sind farblos, das Destillat neutral.

1. Schon die ersten Tropfen riechen eigenthümlich spirituös, oder ätherisch, oder obstartig, oder rettigartig.

A. Sie sind chlorhaltig; werden die Dämpfe mit Wasserdampf über glühenden Aetzkalk geleitet, so entsteht Chlorcalcium (§. 32).

a. Das Destillat liefert, mit weingeistiger Natronlauge und Anilin erwärmt, den Geruch nach Isonitril — **Chloroform**.

b. Es liefert kein Isonitril, aber (§. 33) nach der Rectification über Magnesia mit alkoholischer Kalilauge, Chlorkalium - - Siedepunkt 85°.

**Elylchlorür** und  
Siedepunkt bis gegen 105°.  
Arans Aether (§. 33).

c. Es giebt kein Isonitril und mit alkoholischer Kalilauge kein Chlorkalium — **Chloräthyliden** (ibid.).

B. Im Destillate erzeugen Jod und Kalilauge Krystalle oder doch den Geruch von Jodoform (§. 37).

a. Es giebt mit Platinmohr leicht Aldehyd und Essigsäure.

α. Es riecht nach **Alkohol** (§. 37).

β. Es hat den Geruch des **Aethers**<sup>1)</sup> (§. 39).

γ. Es liefert, in geschlossener Flasche mit Barytwasser erwärmt, Bariumacetat und riecht nach **Essigäther** (§. 42).

δ. Der jodoformartige Niederschlag ist amorph. **Aceton** (§. 41).

b. Es giebt, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt (§. 45), Ameisensäure -- **Methylalkohol**.<sup>2)</sup>

C. Das Destillat riecht nach Benzin, Steinöl und ähnlichen Körpern, es enthält auf dem Wasser schwimmende Tropfen, die sich abheben lassen.

<sup>1)</sup> Reinsten Aether giebt zwar kein Jodoform, aber schon bei der Destillation mit Wasser gehen kleine Mengen desselben in Alkohol über, der die Reaction bewirkt.

<sup>2)</sup> Reinsten Methylalkohol giebt ebenfalls kein Jodoform, künstlicher aber stets.

- a. Die möglichst vom Wasser abgetrennte Flüssigkeit liefert mit rauchender Salpetersäure Nitrobenzin oder Methylalkömmlinge desselben — **Benzin** und verwandte Körper (§. 42).
  - b. Sie giebt unter diesen Umständen kein Nitrobenzin — **Bestandtheile des Petroleums** (ibid.).
  - D. Das Destillat riecht rettigartig und giebt, mit Ammoniak und Bleizucker erwärmt, schwarzen Niederschlag von Schwefelblei — **Schwefelkohlenstoff** (§. 42).
  - E. Das Destillat riecht nach faulen Eiern und liefert mit angesäuertes Bleilösung Schwefelblei — **Schwefelwasserstoff** (§. 99).
2. Der fragliche Körper ist schwerer flüchtig, so dass man einen grösseren Theil der Flüssigkeiten abdestilliren und das Destillat mit Petroleumäther resp. Aether ausschütteln muss. Die Ausschüttelungen hinterlassen beim Verdunsten bei Zimmertemperatur
- A. Einen Rückstand, der den Geruch eines ätherischen Oeles erkennen lässt (§. 46).
    - a. Derselbe ist flüssig
      - α. Man achte namentlich auf den Geruch des
 

<b>Terpentinöles</b> <b>Sadebaumöles</b> <b>Rautenöles</b> <b>Ledumöles</b> <b>Bernsteinöles etc.</b>	}	§. 46.
---	---	--------
      - β. Der ausgeschüttelte Körper riecht bittermandelartig.
        - αα. Er giebt mit Zink und Schwefelsäure Anilin — **Nitrobenzin** (§. 59).
        - ββ. Er giebt kein Anilin, aber an der Luft Krystalle von Benzoesäure — **Bittermandelöl** (§. 46 und §. 60).
        - γ. Er wirkt hautröthend oder blasenziehend — **Senföl** (§. 82), **Knoblauchöl** etc.
    - b. Der Rückstand ist farblos krystallinisch.
      - α. Schwefelsäure färbt ihn roth, braun bis violett — **Ledumcamphor** (§. 46).
      - β. Sie färbt nicht. Man beachte den Geruch des **Japancamphors** etc. (§. 48).
      - γ. Schwefelsäure färbt nur bei Gegenwart von Eisessig roth — **Thymol**.
    - c. Der Rückstand bildet gelbe sechsseitige Tafeln und zeigt den Geruch des Jodoforms — **Jodoform** (§. 36).
  - B. Geruch nach Kreosot, der ausgeschüttelte Stoff erzeugt auf der Haut weisse Flecken.
    - a. Eisenchlorid färbt bei Gegenwart von Wasser blauviolett — **Phenol** (§. 62).

- b. Eisenchlorid und Alkohol färben grün -- **Kreosot** (§. 65).
- C. Rückstand fest, riecht nach Chloral und giebt mit Kalilauge Chloroform -- **Chloralhydrat** (§. 34).
- D. Der Rückstand hat den Geruch des Fusels, oder das Aroma einer spirituösen Flüssigkeit.
- a. Er wird mit Schwefelsäure roth -- **Kartoffel- und Runkelrübenfusel (Amylalkohol)** (§. 44).
  - b. Das Aroma wird durch Schwefelsäure nicht sogleich zerstört -- **Rum-, Arac-, Cognacarom** (ibid.).
  - c. Es wird durch Schwefelsäure schnell aufgehoben -- **Essenzen des nachgemachten Rums, Aracs, Cognacs** etc. (§. 44).
- II. Das Destillat ist farblos und sauer.
1. Es bläuet mit Guajac und Kupfervitriol benetzte Papierstreifen und fällt salpetersaures Silber weiss käsig -- **Blausäure** (§. 69).
  2. Es bläuet Guajakpapier nicht und fällt Silbersalpeter -- **Chlorwasserstoff** (§. 567).
  3. Es färbt, genau neutralisirt, Eisenchloridlösungen braunroth.
    - a. Es reducirt in kurzer Zeit Silberlösungen -- **Ameisensäure** (§. 577).
    - b. Es reducirt Silberlösungen nicht -- **Essigsäure** (ibid.).
  4. Mit Aether ausgeschüttelt liefert es Krystalle.
    - a. Eisenchlorid färbt dieselben violett -- **Salicylsäure** (§. 609).
    - b. Eisenchlorid färbt dieselben gelb -- **Benzoësäure** (§. 610).
- III. Das Destillat entfärbt Lackmus und bläuet Jodkaliumstärkepapier -- **Chlor, unterchlorige Säure** etc. (§. 111).
- IV. Die überdestillirenden Dämpfe sind gefärbt
- |                                       |   |   |
|---------------------------------------|---|---|
| 1. Blauviolett -- <b>Jod</b> (§. 125) | } | Nur in seltenen Fällen werden   |
| 2. Orange -- <b>Brom</b> (§. 117)     |   | aus jod- und bromhaltigen Objecten diese in freiem Zustande erhalten. |
- V. Die übergelassenen Dämpfe leuchten -- **Phosphor** (§. 136).

Anaesthetica. Alkohole, ätherische Oele etc.

#### Allgemeine Bemerkungen.

§. 30. Die hier genannten Stoffe würden, wo sie zu einer Vergiftung gedient, schon bei der Section oder doch bei der Vorprüfung sich durch ihren Geruch verrathen. Sollte dieser nicht wahrgenommen werden, so dürfte es nur dann nothwendig sein, auf sie weiter zu untersuchen, wenn an der Todesart kaum ein Zweifel besteht und durchaus gewünscht wird, eine Spur des Giftes in Theilen des Körpers, etwa im Blute, darzuthun. Es hat dies unsommer Werth, als nach Versuchen verschiedener Forscher es als erwiesen betrachtet werden kann, dass wenigstens Chloroform, Aether und Alkohol als solche in die Blutbahn gelangen und durch den Körper vertheilt werden. Es scheint für den Alkohol auch erwiesen zu sein, dass

Hirn, Leber, aber auch andere Organe des Körpers von ihm dem Blute zu entziehen vermögen.<sup>1)</sup> Ebenso lässt es sich für den Alkohol wohl nicht leugnen, dass er theilweise als solcher wieder den lebenden Körper verlässt. Lungen, Haut und Nieren scheinen hier besonders die Abscheidung zu vermitteln. Jedenfalls wird aber die grösste Menge des in den Körper geführten Weingeistes in diesem zersetzt und auch vom Aether und (Chloroform<sup>2)</sup>) dürfen wir wohl etwas Aehnliches behaupten. Es leuchtet ein, dass es für den Ausfall einer chemischen Untersuchung auf diese Stoffe nicht gleichgültig sein kann, ob der Tod bald nach geschehener Einführung des Giftes erfolgte, oder ob derselbe erst nach längerer Zeit, etwa einigen Tagen, eintritt. In letzterem Falle kann bereits das ganze in den Körper gelangte Quantum wieder zersetzt oder eliminirt sein. Meistens dürfte auch nur dann Aussicht sein, eine dieser drei Substanzen nachzuweisen, wenn die Untersuchung unmittelbar nach dem Tode geschehen kann. In Leichen, die bereits in Fäulniss übergegangen, ist die Prüfung auf sie völlig nutzlos. Liegt einmal die Vermuthung einer (acuten) Vergiftung mit ihnen<sup>3)</sup> vor, so muss auf das Sorgfältigste darauf Bedacht genommen werden, dass das zu untersuchende Object sogleich gut verschlossen und dass die Untersuchung selbst schleunigst vorgenommen werde. Für die Untersuchung kann in diesen Fällen neben dem Inhalt und den Wandungen des Magens und oberen Darmes auch das Blut und die blutreichen Organe, namentlich auch das Hirn verwendet werden.

#### Chloroform, Elylchlorür, Aran'scher Aether, (Chloral), Jodoform etc.

§. 31. Die Prüfung auf Chloroform etc. beginnt, wie gesagt, mit einem Destillationsversuche, bei dem man sich bemüht, möglichst viel der vermutheten Substanz, aber möglichst wenig Wasser ins

<sup>1)</sup> Vergl. Schulinus „Untersuchung über die Vertheilung des Weingeistes im Thierkörper“. Dissert. Dorpat 1865; auch eine Mittheilung desselben im Arch. f. Heilk., 1866, p. 97; ferner Sulzynski „Ueber die Wirkung des Alkohols, Chloroforms und Aethers“. Dissert. Dorpat 1865. Aldehyd scheint bei der Zersetzung des Alkohols im Körper nicht zu entstehen, da dasselbe in der Expirationluft nicht nachgewiesen wurde, während direct in den Organismus eingeführtes Aldehyd schnell in dieser auftreten soll (Albertoni. Ch. Ctrbl. Jg. 1887 p. 1228 und p. 1562).

<sup>2)</sup> Nach Chloroformmarkose findet sich im Harn ein Körper, welcher gegen alkalische Kupferlösung wie Glycose wirkt, ohne die übrigen Reactionen derselben zu theilen. Da Chloroform selbst alkalische Kupferlösung reducirt, so versuchte Reichardt den Nachweis unzersetzten Chloroforms im Harn, aber mit negativem Erfolg. (Gegen die Annahme, dass wirklich Glycose (Dextrose) im Harn nach Chloroform vorkomme, wurde geltend gemacht, dass der Harn oft optisch linksdrehend sei und dass er Indigo nicht reduciren und nicht der alkoholischen Gährung fähig sei).

<sup>3)</sup> Es kann hier in Bezug auf Alkohol nur von dem Fall die Rede sein, dass einmal in Folge unmässigen Genusses von Spirituosen ein plötzlicher Tod erfolgte, oder dass ein Weingeist von solcher Stärke genossen, dass derselbe den Tod herbeiführte.

Destillat zu bringen. Da Albuminate, namentlich einzelne Bestandtheile des Blutes, mit grosser Energie Chloroform zurückzuhalten vermögen, so empfiehlt es sich, den Versuch im luftverdünntem Raume vorzunehmen (siehe §. 28).

Ist es gelungen, ein Destillat zu gewinnen, in dem man den einen oder andern der hier vorliegenden Körper vermuthen darf, so wären zur Bestätigung folgende Reactionen in Anwendung zu ziehen.

Zunächst wäre für alle diese Stoffe der Geruch zu beachten, der bei jedem derselben so charakteristisch ist, dass er kaum zu verkennen sein dürfte. Sodann wäre für alle drei die neutrale Reaction bemerkenswerth, die allerdings im Destillate durch fremde Körper maskirt werden kann. (Ueber Chloral siehe §. 34.)

§. 32. **Chloroform** ist farblos. Siedepunkt = 62° C. Sp. Gew. = 1.5. Entzündet, verbrennt es schwierig mit grün gesäumter Flamme.

Sein Dampf, mit Wasserdampf und Luft über glühenden Aetzkalk geleitet, wird völlig zersetzt, indem alles vorhandene Chlor an den Kalk tritt und durch die Reaction mit Silbersalzen, nachdem der Kalk in reiner Salpetersäure gelöst worden, constatirt werden kann. Schmiedeberg<sup>1)</sup> hat für die Untersuchung von Blut und die quantitative Bestimmung des in demselben befindlichen Chloroforms folgenden Apparat empfohlen:

„Eine an beiden Enden offene, etwa 24—26 Cm. lange Röhre von schwer schmelzbarem Glas, welche 10—12 Mm. Durchmesser im Lichten hat, wird 5—6 Cm. von einem Ende mit einem Propf von Asbest versehen und der mittlere Theil bis auf 5—6 Cm. vom anderen Ende mit linsen- bis halb erbsengrossen Stücken Aetzkalk<sup>2)</sup> gefüllt. Dieses letztere Ende wird mittelst eines Korkes geschlossen, in dessen Durchbohrung eine 16—18 Cm. lange, 4 Mm. dicke silberne Röhre in der Weise eingefügt ist, dass der innerhalb der Glasröhre liegende Theil mit seinem Ende die Kalkstücke erreicht, so dass die Mündung von diesen locker umgeben wird. An jenes Ende, welches den Asbestpfropf enthält, wird mittelst eines durchbohrten Korkes eine kurze Glasröhre gefügt. Das derartig hergerichtete Verbrennungsrohr wird mit der Silberröhre nach vorne in einen Liebig'schen Verbrennungsofen gelegt und der Theil, welcher den Kalk enthält, von zwei Schirmen eingeschlossen, um später ins Glühen gesetzt zu werden. Zur Aufnahme der auf Chloroform zu untersuchenden Substanzen dient ein Ballon, dessen Gröse sich nach der Menge der Flüssigkeit richtet, der aber, wenn diese Blut ist, das vier- bis fünffache Volum des letzteren zu fassen im Stande sein muss, weil sonst der durch den Luftstrom erzeugte Schaum trotz einer an diesen Ballon sich

<sup>1)</sup> Ueber die quantitative Bestimmung des Chloroforms im Blute. Inaugural-Dissert. Dorpat 1866, p. 19; vergl. auch Arch. f. Heilk. B. 8 p. 273.

<sup>2)</sup> Der zu diesem Zweck nöthige Kalk muss durch Glühen von reinem, chlorfreien, kohlensauren Kalk (am besten aus reinem, salpetersauren Kalk gefüllt) bereitet werden. Selbst Marmor ist nicht rein genug.

anschliessenden Vorlage in das Verbrennungsrohr gelangen würde. Diese Vorlage, die von einem Ballon von 150—200 Ccm. Inhalt gebildet wird, steht mit der Silberröhre in Verbindung und wird bei der Destillation in allen Fällen auf einer Temperatur von 65—70° C. erhalten, was den Zweck hat, hier einen Theil der Wasserdämpfe zu verdichten, wenn bei Siedehitze destillirt wird, ohne dass eine Verdichtung von Chloroformdämpfen eintreten kann. Von den rechtwinklig gebogenen Glasröhren, welche die Verbindung der einzelnen Theile vermitteln, geht das Zuleitungsrohr des Destillationsballons bis auf den Boden desselben herab, so dass der Luftstrom, welcher zweckmässig mittelst eines mit dieser Röhre in Verbindung stehenden Gasometers hervorgebracht wird, die im Ballon befindliche Flüssigkeit durchstreichen, sodann durch eine Röhrenverbindung, die in der Vorlage etwas unterhalb der Mitte derselben mündet, in diese und von hier in die Verbrennungsröhre gelangen muss, wo die mit demselben fortgeführten Chloroformdämpfe zersetzt werden.\*

Die Menge des, wie oben beschrieben, gewonnenen Chlorsilbers würde ein Urtheil über die Menge des vorhandenen Chloroforms gewähren. 143,5 Theile Chlorsilber entsprechen 39,83 Theilen Chloroform.<sup>1)</sup>

Von der Isonitrilreaction des Chloroform ist schon in §. 29 gesprochen, sie muss als sehr empfindlich bezeichnet werden. Da Chloroform in Wasser etwas löslich und in dieser Solution alkalische Kupferlösung reducirt, so kann man einen Theil der mit dem Chloroform bei Destillation bei Luftverdünnung erlangten wässrigen Flüssigkeit zu einem Versuch mit Barreswill'scher oder Fehling'scher Flüssigkeit benutzen. Im Falle, dass man Chloroform in Form von schwerlöslichen Tropfen erhalten hat, kann man auch die von Lustgarten empfohlene Reaction -- Erwärmen mit wenig  $\beta$  Naphтол und starker Kalilauge auf 50° -, wobei vorübergehend blaue Färbung eintritt, ausführen, ja man soll dieselbe auch mitunter mit der wässrigen Lösung desselben, wie man sie z. B. durch Destillation des Gehirns nach Chloroformvergiftung erhält, erlangen können.

§. 33. Sollten einmal das Eylchlorür (Aethylchlorid, Liquor hollandicus), das Aethylidenchlorid oder der sogenannte Aran'sche Aether (Aether anaestheticus Aran), die ebenfalls als Anaesthetica hie und da benutzt werden, vorkommen, so würde die Abscheidung dieser derjenigen des Chloroforms analog sein. Wenn diese Stoffe auch in ihrem Aeusseren dem Chloroform einigermaßen ähnlich sind, so unterscheiden sie sich von demselben und unter einander doch durch folgende Eigenschaften. Eylchlorür siedet bei 85°, Aether anaestheticus gegen 105° C. Diese beide werden ferner beim Kochen

<sup>1)</sup> Vergl. Du rôle de l'alcool et des anesthésiques dans l'organisme Recherches expérimentales. Paris. Chamerot. 1860. Desgl. Gréhant und Quinquand in den Compt. rend. T. 97 p. 753 und Mirat & Aguasal Toxicologia del Chloroformo. Madrid 1879.

mit alkoholischer Kalilauge zersetzt, was beim Chloroform nicht der Fall ist (Elaylchlorür giebt hiebei Entwicklung von Aethylengas). Als Zersetzungsprodukt tritt Chlorkalium auf, dessen Gegenwart in der alkoholischen Flüssigkeit mit Silbersalpeter dargethan werden kann. Das Chloräthyliden siedet zwar gleichfalls bei  $60^{\circ}$ – $62^{\circ}$  und es wird auch durch alkoholische Kalilauge schwer angegriffen, es giebt aber auch nicht (ebenso wenig wie Elaylchlorür) die so sehr charakteristische Isonitrilreaction des Chloroforms.

In letzterer Reaction kommen aber das Bromoform, Jodoform und Chloral mit dem Chloroform überein.

Sollte man von den obenerwähnten vier Anaestheticis einmal einige Tropfen gewinnen können, so möge man einen Theil derselben als *Corpus delicti* vorlegen.

§. 34. Das Chloralhydrat wird im Blute nicht zu Chloroform umgesetzt. Die Alkaleszenz des Blutes kann nie so bedeutend werden, dass bei der herrschenden Temperatur die Umsetzung vor sich gehen könnte.<sup>1)</sup> Auch bei der Destillation unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird sich kein Chloroform bilden. Einer Verwechslung von letzterem und Chloral ist dadurch vorgebeugt. Dagegen würde bei einer unter Zusatz von Natronhydrat vorgenommenen Destillation das Chloral zu Chloroform werden. Letzteres bezeichnet uns den Weg, den wir zu betreten haben, wenn die Frage, ob im Blute oder Mageninhalt eines Vergifteten Chloral vorhanden, uns vorgelegt worden. Man überzeugt sich zunächst, dass Destillation des angesäuerten Objectes kein Chloroform liefert und destillirt dann die alkalisch gemachte Mischung.

Das Chloral hat die Eigenschaft, sich theilweise mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen (§. 19 u. 29); es kann aus wässrigen Lösungen z. B. durch Aether ausgeschüttelt werden und hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösungen in letzterer Flüssigkeit mitunter krystallinisch.<sup>2)</sup> Der krystallinische Rückstand färbt sich, wenn das Chloral nicht ganz rein war, mit Pfeffermünzöl violett, er wird durch nicht zu verdünnte Natronlauge sogleich zu ameisensaurem Natron und Chloroform zerlegt, von denen ersteres durch die Reactionen gegen Silbernitrat und gegen Eisenchlorid erkannt werden kann (§. 577). Da die Zersetzung mit einer Natronlauge von der Concentration der Normallauge (§. 538) glatt und fast momentan verläuft, so kann man auf Grundlage derselben nach V. Meyer und Haffter<sup>3)</sup> das Chloral quantitativ bestimmen. Man versetzt mit überschüssiger Lauge und bestimmt den Natronüberschuss durch Rücktitriren. 1 CC. Normallauge entspricht 0,1655 Grm. Chloralhydrat. Wenn Chloralhydrat in Begleitung

<sup>1)</sup> Upsala Läkareför. Förhand. Jg. 1871.

<sup>2)</sup> Diese Erfahrungen verwendete auch Casali bei Untersuchungen von Milch etc. auf Chloralhydrat. Ann. di Chim. appl. T. 77 No. 3. — 1884. Vergl. auch Vitali und Tornani im L'Orosi, Jg. 1885.

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 6, p. 600 (1873). Die  $\frac{1}{10}$  Normallauge zersetzt selbst in der Wärme schwer vollständig.

einer Säure abgeschieden worden, so kann diese ohne Schaden durch reinen kohlen sauren Kalk beseitigt werden, bevor man titrirt.

Durch Versuche, welche ich durch Herrn Dr. Baron Tiesenhausen<sup>1)</sup> ausführen liess, wurde dargethan, dass das Chloralhydrat auch auf dem Wege des Ausschüttelns, also nach Art der Untersuchung auf Alkaloide etc. aus Mischungen und Leichentheilen isolirt werden könne. Nehmen auch Petroläther, Benzin und Chloroform nur geringe Mengen des Chlorals aus saurer wässriger Lösung auf, so gelingt die Isolirung doch mit Hülfe des Ausschüttelns mit Aether oder Essigäther. Am besten wird man die in dieser Weise zu untersuchenden zerkleinerten Organe etc. mit verdünnter Schwefelsäure deutlich sauer machen, mit 3 Raumtheilen Alkohol von 96  $\frac{0}{10}$  mengen, 24 Stunden maceriren, dann filtriren, den Weingeist durch Abdunsten bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Destillation bei möglichst niedriger Temperatur fort-schaffen<sup>2)</sup>, den Rückstand durch Ausschütteln mit Petroläther von Fett befreien und endlich aus ihm mit Aether das Chloral isoliren. 0,005 Grm. Chloralhydrat dürfte die Minimalmenge sein, welche aus 100 CC. Mischung wiedergewonnen werden kann. Bei Untersuchung von Blut wird die Destillationsmethode den Vorzug verdienen. Uebrigens zersetzt sich Chloral im Körper schnell und man wird es oft bei tödtlicher Vergiftung damit nicht mehr in den Organen antreffen.

Dass Chloral die Isonitrilreaction des Chloroform theilt ( $\frac{1}{60000}$  Grm. Chloral nachweisbar), wurde bereits oben angegeben. Auch in der Lustgarten'sche Reaction kommen Chloral und Chloroform mit einander überein ( $\frac{1}{24000}$  Grm. nachweisbar).

Nach Genuss von Chloral beobachteten Musculus und Marné im Harn eine chlorhaltige Substanz, welche sie Urochloralsäure nennen.

§. 35. Jodoform, welches in den letzten Jahren häufig als Medicament benutzt wurde, destillirt mit Wasserdämpfen gleichfalls zum Theil aus den erhitzten Untersuchungsobjecten ab. Es lässt sich aus der wässrigen Flüssigkeit, nachdem sie schwach alkalisch gemacht ist, durch Aether ausschütteln und hinterbleibt beim langsamen Verdunsten des vom Wasser getrennten Aethers mitunter in den für Jodoform charakteristischen Krystallen (§. 37), mitunter aber auch nur undeutlich krystallisirt resp. amorph.<sup>3)</sup> Sehr charakteristisch ist der Geruch des Jodoforms.

§. 36. Erhitzt man die für Jodoform gehaltene und in circa 3 Tropfen Alkohol gelöste Masse mit sehr wenig Phenol- oder Resorcinkali, so zeigt sich innerhalb einiger Secunden am Boden eine

<sup>1)</sup> Beitr. z. Nachw. d. Chloralhydrats. Diss. Dorpat 1885.

<sup>2)</sup> Man kann das letzte Drittel des Destillates, in welches etwas Chloral übergeht, gesondert auffangen und mit Aether ausschütteln.

<sup>3)</sup> Nach Einführung kleiner Jodoformmengen in den Körper tritt das Jod derselben in den Harn vorzugsweise in Form von Jodkalium über, nach toxisch wirkenden Quantitäten sahen Harnack und Grundler auch organische Verbindungen durch den Harn abgeschieden, deren Jod erst nach dem Einäschern nachgewiesen werden konnte.

schwache röthliche Abscheidung, welche sich in wenig verdünntem Weingeist mit schön carminrother Farbe löst (Rosolsäure). 0,2 bis 0,3 Milligr. Jodoform sollen nach Lustgarten diese Reaction deutlich liefern. In 50 CC, Harn konnte Lustgarten<sup>1)</sup> durch Destillation etc. und Anwendung dieser Reaction 2—3 Milligr., in ebensoviel Blut (falls er vor der Destillation wenig Alkali zusetzte), 4—5 Milligr. nachweisen.

Zur weiteren Bestätigung des Jodoform kann man auch einen Theil der mit Aether ausgeschüttelten Masse durch Schmelzen mit Kalihydrat zersetzen und im Rückstande die Jodreaction (§. 129) vornehmen.

#### Alkohol, Aether, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Benzin.

§. 37. Zum Nachweis von Alkohol und Aether hat man das Verhalten dieser Flüssigkeiten gegen ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure benutzt, welches sie beim Erwärmen, selbst dort, wo sie nur in geringer Menge mit viel Wasser zusammen vorliegen, intensiv grün färben. Aber zu derselben Reaction sind auch eine grosse Menge anderer flüchtiger organischer Stoffe geeignet. Es kann dieser Prüfungsmethode nur dann Werth beigelegt werden, wenn es gelingt, auch vor Anstellung des Versuches durch den Geruch nach Alkohol oder Aether, und ebenso später durch den Geruch nach Aldehyd oder Essigsäure, den durch die Oxydation aus bestehenden Zersetzungsprodukten, untrügliche Anzeichen dafür, dass einer der fraglichen Stoffe vorhanden sei, zu erlangen. Dasselbe gilt von der Brennbarkeit beider, die sich beim Alkohol durch wenig leuchtende, blaue, nicht russende Flamme, beim Aether durch mehr leuchtende, etwas russende Flamme bethätigt.

Nach Taylor werden in einem Glasrohre befindliche (vorher ausgeglühte) Asbestfasern mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und einer Solution von saurem chromsaurem Kali befeuchtet, worauf man die Dämpfe der abdestillirten alkoholischen Flüssigkeit durch das Rohr wandern lässt. Es müsste die grüne Farbe des Chromoxydsalzes und der Aldehydgeruch bemerkt werden. Würde etwa in einem Untersuchungsobjecte Schwefelwasserstoff und hätte dieser eine ähnliche Reduction der Chromsäure verschuldet, so würde man ihn dadurch nachweisen können, dass man eine Probe des (nicht mit der Chrommischung in Berührung gekommenen) Destillates mit wenig Kali versetzt und das Gemisch zu einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium fügt. Es müsste dann die Reaction der löslichen Sulfurete gegen dieses Reagens hervortreten (siehe §. 102).

Etwas des alkoholhaltigen Destillates (§. 28 und 31) kann man auffangen und unter eine Glasglocke bringen, unter der sich reiner Platinmohr befindet; auch hier würde der Geruch nach Aldehyd,

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. B. 22, p. 97 u. p. 467. Monatshefte f. Chem. B. 3, p. 715.

beziehungsweise Essigsäure, allmählig hervortreten. Diese Reaction kann auch benutzt werden, wo man entscheiden will, ob ein zur Prüfung vorgelegtes ätherisches Oel Alkohol enthalte. Um sehr geringe Mengen von Alkohol, namentlich im Blute oder in Organen des menschlichen Körpers aufzusuchen, empfiehlt Buchheim<sup>1)</sup> folgendes Verfahren. Der verkleinerte Körpertheil wird in eine tubulirte Retorte gebracht, die höchstens zur Hälfte davon gefüllt wird; ist seine Reaction sauer, so muss durch Zusatz der nöthigen Menge verdünnter Kalilösung eine völlig neutrale Reaction herbeigeführt werden. Die Retorte wird in ein Wasserbad oder Chlorcalciumbad so eingelegt, dass ihr Hals nur wenig geneigt ist. Der Hals wird so weit abgesprengt, dass man bequem ein Platin-Schiffchen einschieben kann. In das Schiffchen wird etwas Platinmohr gebracht, an jedes Ende desselben wird ein mit Wasser befeuchtetes Stück blaues Lackmuspapier gelegt, so dass ihr Ende den Platinmohr berührt, das ganze Schiffchen bis zu der Stelle vorgeschoben, wo der Hals der Retorte in den Bauch übergeht. Dann erwärmt man das Wasser- oder Chlorcalciumbad durch eine untergesetzte Lampe. Sobald sich die ersten Tropfen im Hals der Retorte zeigen, müsste, falls Weingeist vorhanden wäre, dieser dorthin gelangt und hier durch Platinmohr zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt worden sein. Es müsste dann das Lackmuspapier hinter dem Schiffchen geröthet werden, während das vor demselben befindliche Stück ungeröthet bliebe.

Ist es möglich, bei diesen Proben wenn auch nur einen Tropfen essigsäurehaltiger Flüssigkeit zu erlangen, etwa dadurch, dass man später den Platinmohr mit Wasser auswäscht, so neutralisire man die Lösung mit Kali und trocken nach Zusatz von einigen Körnchen arseniger Säure vorsichtig aus. Der trockne Rückstand wird im Glasröhrchen (vergl. Arsen §. 360) erwärmt, um den Geruch nach Kakodyl zu bekommen, der selbst bei sehr geringen Mengen von Essigsäure nicht ausbleiben wird.

Die Probe mit der Chromsäuremischung, sowie die mit Platinmohr würden auch bei Abwesenheit von Alkohol eintreten, falls etwa Aether vorhanden wäre, und haben deshalb nur bedingungsweise Werth. Gleiches gilt von der von Dawy empfohlenen Reaction mit heissgesättigter Lösung von Molybdänsäure in concentrirter reiner Schwefelsäure. Sind in einem Tropfen des Destillates aus Leichentheilen etc. nur Spuren von Alkohol, so giebt es mit 1—2 Tropfen des bez. Reagens tiefblaue Färbung, aber Alkohol ist nicht die einzige Substanz, welche diese Reaction giebt.

Eine sehr empfindliche Reaction für Alkohol ist die von Lieben empfohlene Jodoformprobe.<sup>2)</sup> Destillate, in denen nur Spuren von Alkohol vorhanden sind, geben mit etwas Kalilauge und soviel Jod,

<sup>1)</sup> Ch. Ctbl. 1854 p. 428. Vergl. auch „De demonstratione spiritus vini in corpus ingesti“. Dissert. Inaug. Autore E. Strauch. Dorpat 1852.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. und Pharm. Suppl. 7 p. 218 u. p. 377.

dass die Flüssigkeit gelbbraun gefärbt bleibt, versetzt, in kurzer Zeit einen gelblich krystallinischen Niederschlag, den man unter dem Mikroskop als aus mehr oder minder gut ausgebildeten hexagonalen Tafeln bestehend, erkennt. Wenn man auch an dieser Reaction etwas auszusetzen hat, so ist es erstens die übergrosse Empfindlichkeit und zweitens, dass sie auch bei vielen anderen Stoffen eintritt. Selbst bei solchen Körpern, welche wie Aether im reinen Zustande kein Jodoform geben, brauchen nur Spuren von Alkohol beigemischt zu sein, um sie hervorzurufen. Lieben macht selbst darauf aufmerksam, dass er mitunter im Destillate alkoholfreien Harnes die Reaction erhielt (siehe auch den Schluss von §. 41). Mit dem Destillate normalen Menschenblutes habe ich dieselbe nicht erlangt, wohl aber häufiger mit dem aus menschlichen Leichen gewonnenen Blute, wenn vor dem Tode Weingeist genommen war.

Eine andere Probe hat Berthelot beschrieben. Flüssigkeiten mit geringen Mengen Alkohol verwandeln Chlorbenzoyl sogleich in benzoësaures Aethyl. Letzteres wird durch Kalilauge nicht zersetzt, während sie das überschüssige Chlorbenzoyl zersetzt. Der Geruch des benzoësauren Aethyls tritt bei Verdünnungen 1:100 sehr deutlich, schwach selbst bei 1:1000 ein.

Bringt man nach Vitali Alkohol mit etwas Schwefelkohlenstoff und Kali zusammen, so dass Xanthogensäure entsteht und erwärmt man diese Mischung dann mit molybdänsaurem Ammon und etwas verdünnter Schwefelsäure, so zeigt sich Rothfärbung. (Beim Aceton und Aldehyd soll sie gleichfalls vorkommen. Ich sah sie bei alkoholfreiem Aceton nicht, bin auch nicht sicher, ob sie nicht beim Aldehyd durch beigemischten Alkohol veranlasst wird.) Wasser mit 5% Alkohol gab die Reaction noch befriedigend. Am besten gelang sie mir, wenn ich einige Tropfen der Weingeistmischung mit wenig festem Kalihydrat und 2—3 Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzte, dann gut durchrührte, bei Zimmertemperatur auf Schälchen stehen liess, bis die grössere Menge des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs verflüchtigt war, nun einen Tropfen Ammoniummolybdatlösung (1:10) und verdünnte Schwefelsäure (1:8) bis zu stark saurer Reaction hinzusetzte. Stärkeren Weingeist kann man mit Kali und Schwefelkohlenstoff bei 50° bis zum Trockenwerden erwärmen, dann etwas Wasser, Molybdat und Säure hinzubringen. So gelingt die Reaction mit 1—2 Tropfen Weingeist von 16—20% an.

§. 38. Sollten Alkohol und Aether einmal in grösserer Menge zu erwarten sein, dann würde sich der Versuch empfehlen, durch Rectification der zuerst gewonnenen wasserreichen Destillate mit Chlorcalcium oder Aetzkalk erstere in concentrirtere Form zu bringen, um sie in dieser dem Richter vorzulegen.

§. 39. Der Alkohol ist eine farblose Flüssigkeit. Sp. Gew. des wasserfreien Alkohols bei 20° = 0,791. Siedepunkt desselben = 78°. 41.

Wird Alkohol auf trockne Chromsäure getropft, so entzündet er sich, indem diese zu Chromoxyd reducirt wird.

Die verdünnte wässrige Lösung des Weingeistes giebt mit unterchlorigsauren Salzen (Chlorkalk) Chloroform. Osmiumhypersäure wird durch Weingeist reducirt. Kalium und Natrium lösen sich in Alkohol unter Entwicklung von Wasserstoff, indem eine anfänglich farblos krystallinische Masse (Alkoholat des betreffenden Metalles) entsteht, die bald bräunlich wird. Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff wandeln in krystallinisches xanthogensaures Kali um (vergl. §. 42) und dieses wird durch Kupfervitriol aus saur. wässriger Lösung gefällt.

Der Aether ist wasserhell, dünnflüssig. Sp. Gew. = 0.7155 (bei 20°). Siedepunkt (bei 760 Mill.) = 35.66° C.

Der flüchtige Charakter beider, die Schwierigkeit, die es hat, kleine Mengen Alkohol und Aether rein zu gewinnen, bringen es mit sich, dass eine quantitative Bestimmung unmöglich wird. Höchstens könnte man aus dem spec. Gewicht der wasserhaltigen Destillate sich Rückschlüsse auf die Menge des in ihnen vorhandenen Alkohols erlangen.

§. 40. Die Beurtheilung der Frage, ob der Weingeist, den man aus einer Leiche abgeschieden, in so concentrirter Form in den Körper gelangte, dass durch diese der Tod bedingt war, wird vorzugsweise dadurch zu lösen sein, dass man die Beschaffenheit der Schleimhäute im Oesophagus und Magen berücksichtigt; ob hier Anzeichen vorhanden, die eine unter Einfluss des starken Alkohols geschehene Veränderung des Epithels beweisen können.

Ist Alkohol irgendwo nachgewiesen, so fragt es sich, ob derselbe nicht im Untersuchungsobjecte aus früher vorhanden gewesenen Stoffen nachträglich habe entstehen können (Zucker etc.). Die Möglichkeit einer solchen Entstehung kann für Speisereste, Erbrochenes u. dergl. nicht ganz geläugnet werden. Der Beweis, dass dies geschehen, ist sehr schwierig, denn die zugleich vorhandenen Hefezellen können auch in alkoholfreien Objecten anwesend sein.

Ob bei der Zersetzung, die nach dem Tode in einzelnen Organen des thierischen Körpers eintritt, normal oder abnorm Alkohol entstehe, scheint noch nicht endgültig festgestellt zu sein. In einzelnen Fällen (Harn) ist das Entstehen wohl kaum zu leugnen.

§. 41. Im Harn (und Schweiß) einzelner Personen — namentlich bei gewissen Krankheiten — finden sich auch deutlich nachweisbare Mengen von Aceton, die hier umso mehr Beachtung verdienen, als Aceton mit Kalilauge und Jod gleichfalls einen gelben Jodoformartigen Niederschlag bei 0,000001 Grm. giebt. Als Unterschied von dem des Alkohols wird für dieses Praecipitat angegeben, dass es aus Destillaten von Harn etc. bei grösserer Verdünnung und amorph fällt, <sup>1)</sup> während es wie Jodoform riecht. Im normalen Harn nimmt Jaksch einen Gehalt von höchstens 0,01 Grm. Aceton pro Tagesmenge an, pathologisch könne der Gehalt pro die auf 0,5 Grm. ansteigen. Zum Unterschied von Aceton und Alkohol dient, dass

<sup>1)</sup> Vergl. Jaksch Ztschr. f. phys. Chem. 1883 B. 6 p. 541 und Ztschr. f. klin. Med. B. 5 H. 3. sowie Mandelin in den Sitz. Ber. d. Dorpat. Nat. Ges. Jg. 1884.

ersteres mit Nitroprussidnatrium und Natron roth wird, dann auf Zusatz von Essigsäure weinroth und beim Erwärmen violett. (Empf. Gr. bei 0,00025 Grm.) Aldehyd verhält sich zunächst dem Aceton ähnlich, es wird aber die Färbung nach Zusatz von Essigsäure abgeschwächt und beim Erwärmen in Grün umgewandelt. In Bezug auf das neuerdings angewendete Paraldehyd möge hier die Bemerkung eingeschaltet werden, dass dasselbe (bei Pferden) Methämoglobinämie und Methämoglobinurie erzeugt.<sup>1)</sup>

§. 42. Auch andere flüchtige Stoffe könnten durch Destillation, wie sie zum Nachweise des Alkohols und Aethers angewendet wird, isolirt werden, z. B. das Benzin und der Petroleumäther, ebenso Essigäther, ferner Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol, Spiritus nitrico- und muriatico-aethereus, Amylnitrit etc.

Ueber das Benzin möge hier so viel gesagt sein, dass, wenn auch hier und da behauptet worden, dass dasselbe gesundheitsgefährlich sei, doch andererseits sehr viele Beobachtungen vorliegen, nach denen verhältnissmässig grosse Gaben dieses Stoffes ohne Schaden vertragen werden, oder doch nur vorübergehende Störungen hervorbringen. (Vergl. z. B. Mosler's Helminthologische Studien, 1864, p. 69, und Berliner klin. Wochenschr. 1864, p. 317, ferner Perrin in L'Union méd. 1861, p. 92, und Pappenheim's Handbuch der Sanitätspolizei, Suppl. 1864, p. 272.) — Sollte man einmal in den Fall kommen, das Benzin nachweisen zu müssen, so wird es bei der Destillation als eine farblose, im Wasser unlösliche und auf denselben schwimmende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit übergehen. Mit Hilfe einer Bürette vom Wasser getrennt und mit rauchender Salpetersäure behandelt, muss es sich in das durch seinen bittermandelähnlichen Geruch ausgezeichnete Nitrobenzin (§. 59) umwandeln, das beim Verdünnen des rothbraun gewordenen Salpetersäuregemisches sich als gelbliches Oel am Boden abscheidet. Durch letztere Reaction würde sich Benzin von Petroleumäther, Petroleumbenzin, den leichter siedenden Antheilen des Steinöles, unterscheiden, welche im übrigen leicht mit ihm verwechselt werden können. Diese letzteren vermögen übrigens nicht Asphalt zu lösen, der in Benzin löslich ist. Benzin siedet bei 80–81° C. Petroleumäther beginnt schon früher zu sieden. Vergift. mit Petroleum, siehe auch Repert. f. Pharm. Bd. 23, p. 628 (Schroff). Die höher siedenden Bestandtheile des Petroleum dürften wohl kaum zu den Giften gerechnet werden. Es sind Fälle bekannt, wo sie ohne Schaden in grosser Menge ertragen wurden.

Der Essigäther zeichnet sich durch erfrischenden Obstgeruch aus. Er ist farblos, dünnflüssig, reagirt neutral. Sp. Gew. = 0.90. Siedepunkt = 74° C. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Barytwasser in geschlossenen Gefässen wird er zu Alkohol und essigsäurem Baryt zerlegt. Letzteres Salz muss angetrocknet, mit wenig arseniger Säure erhitzt, den bekannten Kakodylgeruch entwickeln. Essigäther ist in etwa 10 Vol. Wasser löslich, mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar.

Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem (Rettig-) Geruch und süsslichem Geschmaek. In Wasser ist er schwer löslich, mit Alkohol mischbar. Sp. Gew. = 1.293 (bei 0°). Siedepunkt = 47° C. Alkoholische Bleizuckerlösung färbt er schwarz, in ätherischer Lösung von Triäthylphosphin veranlasst er Abscheidung eines rothen, krystallinischen Niederschlages. Letztere Reaction verdient Beachtung, wenn Schwefelkohlenstoff in Luftgemengen, in der Luft in Kautschukfabriken nachgewiesen werden soll. Mengt man Schwefelkohlenstoff mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht xanthogensaures Kali (§. 39), dessen mit Ammoniummolybdat und verdünnter Schwefelsäure versetzte Wasserlösung sich roth und violett färbt und dessen mit

<sup>1)</sup> Vergl. Berliner kl. Wochenschr. Jg. 24 p. 685.

Essigsäure schwach angesäuerte Lösung mit Kupfervitriol goldgelben, mit ammoniakalischer Nickellösung einen gelbbraunen, mit Kobaltlösungen braunschwarzen Niederschlag bildet. Wasser zersetzt bei 140–160° zu Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Entzündet verbrennt Schwefelkohlenstoff zu Kohlensäure und schwefeliger Säure.

In solchen Fabriken, in welchen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, sind mitunter chronische Vergiftungen durch denselben veranlasst. (Vergl. *Marcke Journ. de Therap.* T. 3 M. 15. Ueber Symptome der Vergiftung die 1886 in Berlin erschienene Dissertation von Bruno Käther. Ueber eine acute Vergiftung berichtete Davidson in der *Med. Times* Jg. 1878 V. 2 No. 1473 p. 350. über eine andere vergl. *Lancet* Jg. 1886.) Das Verhalten des Schwefelkohlenstoffes und der Xanthogensäure im Organismus hat Lewin studirt (*Arch. f. path. Anat.* B. 78. 1879). Aus letzterer Untersuchung geht hervor, dass die Xanthogensäure, deren Salze als Mittel gegen Phylloxera und zu anderen Zwecken technisch ausgenutzt werden, im Thierkörper zu Schwefelkohlenstoff und Alkohol zerlegt wird, und dass demnach sich die Wirkungen derselben mit denen des Schwefelkohlenstoffes im Allgemeinen decken. Nur insofern beobachtete Lewin einen Unterschied, als er nach Einführung von Xanthogenaten im Blute den Haematinstreifen auftreten sah, welchen er auf Zersetzung des Blutfarbstoffs durch das eben werdende Kohlenstoffdisulfid zurückführt.<sup>1)</sup> Bei Einführung fertigen Schwefelkohlenstoffes in lebendes Blut erhielt er den Absorptionsstreifen des Haematins nicht. Trisulfocarbonsaure Alkalien, deren Wirkung gleichfalls von Lewin geprüft wurde (ib. B. 76 1879) verursachen Vergiftungserscheinungen, welche mehr denen des Schwefelwasserstoffes gleichen. Das Haematinspectrum fehlte im Blute, einen nach Anwendung von Sulfocarbonaten im Blute auftretenden Absorptionsstreifen führt L. auf Schwefelwasserstoff zurück.

Amylnitrit, welches hie und da in der Therapie und zwar namentlich zu Inhalationen gebraucht wird, ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, in demselben untersinkende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, bei 94° siedend. Durch Erhitzen mit Kalihydrat wird es zu Kaliumnitrit und Amylalkohol (§. 44) zersetzt. Im chocoladenbraun gefärbten Blute von Thieren, welche durch Amylnitrit vergiftet worden, lässt sich spectroscopisch der Absorptionsstreifen des Methaemoglobins nachweisen.

§. 43. Ist eine Vergiftung mit Weingeist nachgewiesen worden, dann kann die Frage aufgeworfen werden, ob die genossene alkoholische Flüssigkeit nicht fremde Stoffe enthalten habe, denen ein Theil der Wirkung, oder denen dieselbe vorzugsweise zugeschrieben werden müsse.

Derartige fremde Stoffe könnten theilweise von einer mangelhaften Reinigung der alkoholischen Flüssigkeit hergeleitet werden (Fusel), theilweise könnten sie in betrüglicher Absicht beigemischt sein (Methylalkohol), theilweise Zusätze darstellen, die man einem alkoholhaltigen Getränke zum Zwecke der Denaturirung (§. 45 und §. 273) gemacht, oder in der Absicht, ihm ein bestimmtes Aussehen, bestimmten Geschmack oder gewisse Wirkungen zu ertheilen. In die Klasse dieser Zusätze sind die Farben zu stellen, die man zum Färben von Liqueuren verwendet, die ätherischen Oele und verwandte Stoffe, mit denen man sie versetzt, endlich würden wir hierher auch gewisse bittere medicamentöse Stoffe, wie z. B. Aloë, Lärchenschwamm, Myrrha u. dergl. rechnen müssen, auf deren Vorhandensein in bitteren Schnäpsen sich die Aufmerksamkeit der Behörden gerichtet hat. Auch auf einen Gehalt an Kupfer hat man zu achten.

<sup>1)</sup> Vergl. auch Schwalbe, *Arch. f. path. Anatomie.* Jg. 1887 und *Ber. d. d. ch. Ges.* Jg. 1887 Ref. p. 591.

§. 44. Fuselartige Verunreinigungen, die einem Weingeist von dem Rohmaterial, aus dem er dargestellt worden, anhaften, lassen sich selbst dort, wo grössere Mengen der alkoholischen Flüssigkeit zur Untersuchung vorliegen, schwer chemisch constatiren. Wenn auch oft der Geruch solcher Proben über die Anwesenheit der fremden Substanz ausser Zweifel lässt, so ist letztere doch meist in zu geringer Menge vorhanden, um isolirt werden zu können.

Am leichtesten dürfte noch der Nachweis des Kartoffelfuselöles (Amylalkohols) gelingen, da dieses in Folge seines hohen Siedepunktes (132°) ziemlich leicht vom Weingeist getrennt werden kann. Er ist ausser durch seinen Geruch durch die Fähigkeit charakterisirt, beim Erwärmen mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Baldriansäure überzugehen. Letztere mit Natron gesättigt, das trockne Salz mit Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, liefert den bekannten Geruch nach Himbeeräther. Aus Mischungen fuselhaltigen Alkohols mit Wasser lässt sich der Fusel durch Petroläther, Aether oder Chloroform ausschütteln. Nachdem eben das zum Ausschütteln benutzte Vehikel verdunstet ist, riecht man den Geruch des Amylalkohols deutlich. Die Rückstände geben, wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht werden, je nach der Menge derselben schmutzige (1 : 1), kirschrothe bis violette (2 : 1), blaue (6 : 1) und grüne Färbungen. Bringt man zu dem ausgeschüttelten Fusel etwas reines Diamidobenzol und stellt damit ins Dunkle, so entsteht (nach Uffelmann) deutliche Gelbfärbung, wahrscheinlich hervorgerufen durch im Fusel vorhandenes Furfurol.<sup>1)</sup> Setzt man zum Fuselrückstande 1 proc. wässrige Methylviolettlösung, welche durch Salzsäure grün gemacht ist, so erkennt man bald röthlichblaue Tropfen auf der wässrigen Flüssigkeit (Lösung von Methylviolett in Amylalkohol). Mischt man je 10 Tropfen fuselhaltigen Alkohols und farblosen Anilins mit 4—5 Tropfen Salzsäure, so zeigt sich gleichfalls rothe Färbung. Indessen soll diese nach Förster nur dann eintreten, wenn Furfurol und verwandte Substanzen im Fusel anwesend sind.

Bei einer Probe Weingeist, die nach dem Tode aus einer Leiche gewonnen, wird der chemische Nachweis eines Fuselgehaltes aus bereits früher angegebenem Grunde wohl stets unmöglich sein. Bei einigen dieser Stoffe kennen wir überhaupt die chemische Natur zu wenig, um über sie urtheilen zu können. Nur für einzelne Handelsorten von weingeistigen Flüssigkeiten hat man Reactionen aufgefunden, aus denen man mit einiger Sicherheit schliessen kann, ob sie wirklich vorliegen (siehe oben). So färbt sich ein aus Kartoffeln oder Runkelrüben bereiteter Weingeist, wenn der Fusel nicht völlig entfernt worden, röthlich, wenn man unter 2 Vol. Weingeist 1 Vol. concentrirte Schwefelsäure mischt. Spiritus aus Wein und Korn und reiner Alkohol sollen unter diesen Umständen farblos bleiben, oder, wenn sie längere Zeit in Fässern gelagert haben,

<sup>1)</sup> Vergl. Archiv für Hygiene Jg. 1886 p. 229.

bräunlich gefärbt werden. So sollen ferner ächter Rum und Cognac ihr Aroma nicht einbüßen, wenn man auf 10 Vol. derselben 3 Vol. Schwefelsäure mengt, während gefälschter Rum (Façonrum) etc. sein Aroma unter solchen Bedingungen verliere.

#### Methylalkohol.

§. 45. Um Weingeist auf einen Zusatz von Methylalkohol zu prüfen, löst man  $1\frac{1}{4}$  Gramm saures chromsaures Kali in  $1\frac{1}{4}$  Grammu Wasser, mischt ferner 30 Tropfen des fraglichen Weingeistes mit 20 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und mengt beide Flüssigkeiten mit einander. Nach 10 Minuten wird mit Kalk neutralisirt, filtrirt. das Filtrat mit essigsauerm Blei versetzt, so lange ein Niederschlag erfolgt. Auch dieser wird abfiltrirt, das Filtrat auf  $7\frac{1}{2}$  Grm. verdunstet, in einem Reagensglase mit etwas Essigsäure und salpetersauerm Silberoxyd bis fast zum Sieden erhitzt. Wäre Methylalkohol vorhanden gewesen, so hätte im ersten Theil der Arbeit Ameisensäure entstehen müssen, die ihrerseits das salpetersaure Silberoxyd reducirt. An den Wandungen des Glases müsste sich ein Anflug von metallischem Silber gebildet haben, der nach dem Ausgießen der Flüssigkeit und dem Ausspülen mit reinem Wasser deutlich hervortreten würde. Diese Probe wird sich mitunter auch dort anwenden lassen, wo man entscheiden soll, ob eine bei den früher beschriebenen Versuchen aus Körpertheilen abdestillirte Flüssigkeit Alkohol oder Holzgeist sei, wenigstens insofern als durch sie das Vorhandensein von Holzgeist, nicht aber des (Aethyl-) Alkohols neben ihm dargethan werden kann.<sup>1)</sup> Eine andere Probe besteht darin, dass man zum fraglichen Destillate 2—3 Tropfen sehr verdünnter Quecksilberchloridlösung, besser auf 2 Gramm Flüssigkeit 8—9 Tropfen folgender Mischung (Quecksilberjodid 0,972 Grm. und Jodkalium 1,62 Grm. in 30 Grm. Wasser und 30 Grm. Kalilauge gelöst) setzt und dann Kalilauge im Ueberschuss. Der anfänglich entstehende Niederschlag soll sich, falls Holzgeist vorhanden, beim leichten Erwärmen lösen, sonst nicht. Die Lösung wird in 2 Theile getheilt, ein Theil zum Sieden erhitzt, liefert dickflockigen gelbweissen Niederschlag. Der zweite Theil giebt, mit Essigsäure versetzt, den Niederschlag schon in der Kälte.<sup>2)</sup>

Die Unterscheidung des reinen Methylalkohols vom gewöhnlichen Weingeiste durch den Geruch hat ihre Schwierigkeiten. Da aber das

<sup>1)</sup> Vergl. Zeitschr. für Chem. Jahrg. 2. p. 190; ferner Zeitschr. für anal. Chem. Jahrg. 4. p. 140. Zur Nachweisung von Aethylalkohol neben Holzgeist erhitzt man mit 2 Raumtheilen conc. Schwefelsäure und leitet die entstehenden Dämpfe in Wasser. Das aus dem Aethylalkohol frei werdende Aethylen wird nicht, der Methyläther wohl gelöst. Aethylen kann durch Brom absorbiert werden (Berthelot — Union pharm. Jg. 16. p. 141. 1875). Vergl. auch Ch. Ctrbl. Jg. 1887 p. 1576.

<sup>2)</sup> Vergl. Zeitschr. für anal. Chem. ebendort und Jahrg. 3. p. 504. Siehe auch Riche u. Bardy — Union pharm. Jahrg. 15. p. 142.

Präparat für gewöhnlich im Handel etwas unrein vorliegt und zwar mit sehr unangenehm riechenden Beimengungen, die sich von der Bereitung durch trockene Destillation des Holzes herschreiben lassen, so ist dieser käufliche Holzgeist leicht zu erkennen. Holzgeist giebt die Jodoformreaction nicht; nur Beimengungen von Weingeist, Aldehyd, Aceton u. dergl. würden sie hervorrufen (conf. p. 34, Anm. 2).

Methylalkohol siedet bereits bei 58°, 6; sein spec. Gew. ist (bei 0°) = 0.8142.

#### Aetherische Oele.

§. 46. Auch die Frage, ob irgend ein ätherisches Oel in einem Objecte vorhanden sei, kann hie und da dem chemischen Experten vorgelegt werden, namentlich da wenigstens einzelne dieser Stoffe nicht selten in verbrecherischer Absicht benutzt werden (*Oleum Sabinæ*), und andere als Medicament, auch wohl als Antidot (*Oleum Terebinthinæ*) Verwendung finden.

Auch diese Aufgabe lässt sich mitunter durch eine Destillation mit Wasserdampf, die man mit dem Objecte (bei Vergiftungen mit Magen- und Darminhalt) ausführt, lösen. Dem wässrigen Destillate werden die ätherischen Oele durch Ausschütteln mit möglichst leicht siedendem Petroleumäther<sup>1)</sup> entzogen. Letzterer hinterlässt, nachdem er abgehoben und bei Zimmertemperatur verdunstet worden, das Oel recht rein. Die Verdunstung findet auf einer Glasschale mit parallelen Wänden statt und man muss möglichst genau den Moment abpassen, wo die letzten Antheile des Petroleumäthers verdunsten, weil sich später auch das Oel verflüchtigt (vergl. auch §. 161 III.).

Die Unterscheidung der einzelnen Oele von einander wurde meist unserem Geruchsinn überlassen, doch besitzt die Chemie jetzt auch einige Hilfsmittel der Diagnose. So vergl. über Bittermandelöl §. 60 u. §. 75. Das Oel des *Ledum palustre* wird allmählich theilweise krystallinisch, der flüssige Antheil mit Schwefelsäure rothbraun und violett, mit dieser Säure und Eisenchlorid violett, und, in Chloroformlösung dem Gemische dargeboten, kirsch- bis weinroth. Senföl wirkt blasenziehend, siehe §. 82.

Ueber diesen Gegenstand habe ich 1875 Aufsätze im *Pharm. Journ. and Trans.* V. 6, p. 681 u. p. 721 und *Arch. für Pharm.* B. 9 (1878) p. 289 erscheinen lassen, aus welchen ich hier Einiges einschalte.

Als Reagentien empfehle ich namentlich I, eine ätherische Bromlösung (1:20), II, ein unreines Chloralhydrat, welches Pfefferminzöl intensiv johannisbeerroth färben muss.<sup>2)</sup> III, alkoholische Salzsäure, IV, reine Schwefelsäure, V, Fröhde's Reagens (siehe §. 159, 18 c), VI, rauchende Salpetersäure, VII, Pikrinsäure, VIII, Mischung von 6 vol. conc. reiner Schwefelsäure mit 1 vol. einer wässrigen Lösung von Eisenchlorid (1:20). Gegen dieselben zeigen einige der wichtigeren äth. Oele folgendes Verhalten.

<sup>1)</sup> Um Petroläther möglichst geruchfrei zu erhalten, kann er mehrmals über reines Schweinefett rectificirt werden.

<sup>2)</sup> Man gewinnt es durch Einleiten von Chlor in abs. Alkohol bis zur Sättigung, Erwärmen bis keine Salzsäure mehr entweicht, Füllen von Metachloral mit conc. Schwefelsäure und Destilliren des von dieser getrennten Metachlorals.

Terpentinöl bleibt mit I farblos; mit II wird es allmählig blässröthlich, mit III gelbbraun, mit IV und V rothbraun, dann blutroth, mit VI unter Zischen roth. Pikrinsäure wird von Terpentinöl nur in der Wärme leicht gelöst, wobei, wenn das Oel verharzt ist, mitunter rothbraune Färbung eintritt. Die Lösung giebt beim Erkalten krystallinische Abscheidungen. Mit VIII wird T. braun, rothgesäumt.

Kümmelöl bleibt mit I und II farblos, mit III wird es allmählig tief braunroth und scheidet Krystalle ab, mit IV guttigelb, später karmin- bis kirschroth, mit V dunkelgelb schnell carminroth, mit VIII gelborange und kirschroth, mit VI unter Zischen schön roth, dann braun. Es löst Pikrinsäure schon in der Kälte leicht.

Citronenöl bleibt mit I farblos und wird mit II allmählig gelblich und blässröthlich, mit III gelb, dann kirschroth, mit IV gelbbraun, dann braun, mit V dunkelorangebraun, mit VI unter Zischen roth. Gegen Pikrinsäure verhält es sich wie Terpentinöl. Mit VIII färbt es sich ebenfalls wie Terpentinöl.

Nelkenöl bleibt mit I anfangs farblos und wird später hellgrün oder gelbgrünlich, mit II allmählig blaugrün und beim Erwärmen roth, mit III bräunlich, mit IV und VIII rothbraun, dann blutroth, später blau und kirschroth, mit V dunkelblut-, dann kirschroth, mit VI rothbraun. Gegen Pikrinsäure verhält es sich wie Kümmelöl.

Rautenöl giebt mit I, II keine charakteristische Reaction, in IV färbt es sich orange, in V gelbbraun; lässt man es mit VII stehen, so nimmt es eine rosa, dann rothe Färbung an, welche beim Erwärmen schwindet. Mit saurem Natriumsulfid giebt es, ebenso wie Bittermandelöl, eine krystallinische Verbindung.

Rosmarinöl wird mit I allmählig hellgrünlich, dann rosa, mit II allmählig vorübergehend blässviolett, mit III rothbraun, dann kirschroth, mit IV gelb-, dann rothbraun, mit V gelbbraun, mit VI roth und braun. Gegen VII verhält es sich wie Kümmelöl.

Krauseminzöl wird mit I allmählig grünlichblau mit II bläulich missfarben, mit III kirsch- bis violettroth, mit IV und VIII gelbbraun, dann kirschroth, mit V dunkelorange-, dann hellbraun, mit VI gelbbraun, mit VII beim Erwärmen olivengrün.

Anisöl wird mit I farblos, allmählig roth, mit II allmählig gelblich und bräunlich, mit III grün, dann violett, mit IV und V gelbbraun, dann kirschroth, mit VIII ebenso, zuletzt violett, mit VI unter Zischen braun. Es löst VII leicht zu orange Lösung.

Wachholderöl wird mit I schnell grünblau, mit II allmählig dunkelgrün, mit III tief kirschroth, mit IV und VIII braun, später kirschroth, mit V ebenso. Gegen VI und VII reagirt es wie Terpentinöl.

Cubebenöl wird mit I allmählig blau und blauviolett, mit II allmählig schön blau, mit III tief violett und kirschroth, mit IV guttigelb, später roth gerändert, mit V guttigelb, dann johannisbeerroth, mit VI allmählig grün. Gegen VII verhält es sich wie Terpentinöl. Mit VIII wird C. zuletzt blau.

Copaivaöl färbt sich mit I tiefblau, mit II allmählig dunkelgrün, mit III tief violettroth, mit IV und V gelbbraun, in 24 Stunden kirschroth, mit VIII zuletzt blau, mit VI braun, dann roth und zuletzt blauviolett. Gegen VII reagirt es wie Terpentinöl.

Pfefferminzöl wird mit I violett, mit II johannisbeerroth, mit III olivengrün, dann tief violett, mit IV und V braun, nach 24 Stunden kirschroth, mit VI braun (unter Einfluss salpetriger Dämpfe roth). Pikrinsäure wird von Pfefferminzöl beim Erwärmen tiefgrün gelöst.

Sabinaöl wird mit III blässröthlich und violett, mit I und II bleibt es farblos, IV färbt es orangebraun mit allmählig erkennbaren Andeutungen eines rothen Saumes, V und VI gelbbraun, letzteres unter Zischen, VII wird erst in der Wärme reichlicher zu gelbbraunlicher Lösung aufgenommen. Mit VIII wird S. zuletzt kirschroth.

Mischt man ätherische Oele mit dem gleichen Vol. Chloroform und bringt dann concentrirte reine Schwefelsäure oder deren Mischung

mit Eisenchlorid hinzu, so treten gleichfalls mitunter recht charakteristische Färbungen auf und zwar derart, dass sowohl das sich wieder abscheidende Chloroform als die Säure gefärbt sein können. So sieht man nach einer halben bis einigen Stunden.

Mit Schwefelsäure und Chloroform:

	bei	Säure	Chloroform
Pfeffer- und Krauseminzöl		rothbraun	weinroth
Anis- und Fenchelöl		kirschroth	weinroth
Nelkenöl		braun	olivengrün
Cubebenöl		rothbraun	weinroth
Copaivaöl		orange	farblos
Sabinaöl		blutroth	hellbraun
Rautenöl		braun dann röthlich	farblos.

Mit Eisenchlorid-Schwefelsäure:

	Säure	Chloroform
Pfeffer- und Krauseminzöl	braun	violett
Rosmarinöl	kirschroth	violett
Nelkenöl	kirschroth	grün
Cubebenöl	braun	violett
Copaivaöl	braun	violett
Wachholderöl	schwarzbraun	violett bis rosa
Rautenöl	braun	rosa

Thymol färbt sich beim Erwärmen mit Essig- und conc. Schwefelsäure schön roth (1:1000000), Pfefferminzöl blau. Thymol wird ferner, wenn man eine cc. 15 procentige alkoholische Lösung desselben mit einer Spur Zucker und dann mit cc. 2 Raumth. concentrirter Schwefelsäure mengt, prachtvoll roth. Löst man weiter Thymol in ziemlich conc. Kalilauge, erwärmt und setzt einige Tropfen Chloroform hinzu, so färbt es sich schön violett. Man soll so noch 0,01 Grm. Thymol erkennen können. Noch schärfer fand ich die Reaction, wenn ich das Thymol in cc. 2 Tropfen 30 proc. Kalilauge löste, über einer kleinen Flamme auf dem Uhrgläschen eben austrocknete und zu dem noch heissen Rückstand Chloroform brachte (vergl. auch §. 64). Mit Fröhde's Reagens färbt sich Thymol für einen Augenblick schön violett, dann schnell dunkelgrau und grünlich.

Kann man bei einer Vergiftung mit ätherischem Oel Harn des Vergifteten auftreiben, so mag man auch diesen mit Petroleumäther ausschütteln, nachdem man mit Salzsäure angesäuert und erwärmt hatte. Ich habe nach Genuss ätherischer Oele an dem so gewonnenen Rückstande, namentlich beim Erwärmen, mitunter den charakteristischen Geruch erlangt <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Der Veilchengeruch, welchen man am Harn nach innerlicher Anwendung von Terpentinöl wahrnimmt, macht beim Erwärmen eines solchen Harnes mit etwas Salzsäure häufig wiederum dem gewöhnlichen Geruche des Terpentinöles Platz. Berücksichtigt man die von Wiedemann u. A. mit Camphor gemachten Erfahrungen, so erscheint es nicht unmöglich, dass aus äth. Oelen beim Durch-

Nach Genuss von Copaivabalsam enthält der Harn einen Körper, welcher durch Aether aus dem angesäuerten Harn ausgeschüttelt werden kann und in Säuren sich mit rother Farbe löst (Union pharm. 1882 p. 110 und Pharm. Centralhalle Jg. 1884 p. 471). Derselbe kann nach Quincke auch nach Genuss von Copaivaoöl, nicht nach reinem Copaivaharz, im Harn dargethan werden, oft schon indem man den Harn selbst mit Mineralsäuren mischt. Man sieht hier anfangs rosa, später purpurrothe Färbung eintreten. Ueber den Harn nach Genuss von Terpentinoöl siehe auch Ber. d. d. ch. Ges. B. 15 p. 2752. Vitlesen beobachtete nach Terpentinoöl im Harn eine Kupfer- und Wismuthoxydhydrat reducirende Substanz, langsam und unvollständig gährend, optisch inactiv, mit Salzsäure sich schnell zersetzend.

Hat man einige Tropfen des ätherischen Oeles isolirt, so kann man diese als *Corpus delicti* vorlegen.

§. 47. Die ätherischen Oele können entweder als solche, oder mit den Naturkörperen, in denen sie vorkommen, ins Untersuchungsobject gelangt sein. Man hat Ursache, nach geschehener Nachweisung des Oeles in dem Objecte (Magen- und Darminhalt) auch nach Ueberbleibseln der letzteren zu forschen. (*Herba Sabinae*, *Ledum palustre*, *Ruta graveolens*, *Baccae Juniperi*, Früchte der Umbelliferen — Fenchel, Anis, Kümmel, Coriander, *Phellandrium* etc.).

Ebenso kann es zweckmässig werden, auf andere chemische Bestandtheile, welche die Oele in Pflanzen begleiten, Rücksicht zu nehmen. Vermuthet man *Ledum palustre* oder *Sabina*, so kann man nach §. 161, IV auf *Ericolin* und *Pinipikrin* untersuchen, bei *Ruta graveolens* gelingt es vielleicht die Gegenwart eines flüchtigen Alkaloides (§. 161, VII) darzuthun.

Ist eine Vergiftung mit ätherischem Oele erfolgt, so wird man die Magenschleimhaut mitunter mit zahlreichen Blutblasen von verschiedener Grösse besetzt finden. Bei Personen, die mit *Sabina*öl vergiftet worden, fanden sich häufig im Darne Entzündungen. Ein Fall, wo aus dem Darminhalte *Sabina*öl isolirt worden, ist bei *Tardieu-Roussin* beschrieben.

§. 48. Hier wäre endlich auch noch des *Camphors* zu erwähnen, als einer Substanz, die hie und da einmal bei einer Vergiftungsuntersuchung aufstossen könnte. Mit den ätherischen Oelen theilt er die Flüchtigkeit, der zufolge er wie diese abgeschieden werden könnte, ferner die Schwerlöslichkeit in Wasser, die Leichtlöslichkeit in Alkohol und Aether. Charakterisirt ist er dadurch, dass er bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, sowie durch seinen Geruch. Auch hier müssen übrigens Gegenversuche mit reinem *Camphor* ange-

gang durch den Körper durch synth. Prozesse complicirte (glycosidische?) Verbindungen gebildet werden, welche mit Säuren wieder zerfallen. Bittermandelöl findet sich nach innerlicher Anwendung im Harn als Hippursäure wieder. Auch bei Anwendung grösserer Mengen Zimmtöl, Nelkenöl, Anisöl darf man Hippursäure oder eine nahverwandte Substanz erwarten.

stellt werden. Endlich muss auch bei Nachweisung des Camphors die Frage aufgeworfen werden, ob derselbe nicht kurz vor dem Tode als Arznei gereicht worden. (Vergl. auch §. 29. u. §. 161.)

§. 49. Aehnlich dem Camphor könnte auch das Naphthalin isolirt werden, wenn es einmal in einem Objecte chemischer Untersuchung vorkäme. Ueber die Wirkungen desselben vergl. Stewart in der Ztschr. d. allgem. östr. Apothek. B. 23 (1885) p. 492. Bemerkungswerth ist, dass nach längerer Anwendung des, übrigens nicht starkwirkenden, Naphthalins der Harn ähnliche dunkle Färbungen wie nach Phenol zeigen soll. Vergl. auch Jahresb. f. Pharm. Jg. 1886, p. 459.

### Anhang I.

#### Fette Oele.

§. 50. Es mögen hier noch wenige Worte Platz finden über die Wege, welche uns zum Nachweis einzelner fetter Oele, wie Ol. Crotonis, Ricini etc. geboten sind. Dass mit ihnen oder den sie beherbergenden Samen Vergiftungen vorgekommen sind, ist bekannt. Ich bemerke dazu nur noch, dass auch die Ricinussamen in verhältnissmässig kleiner Dosis sehr schädlich wirken.<sup>1)</sup>

Schon bei den Vorproben habe ich bemerkt, dass man in den Intestinis nach Ueberbleibseln solcher Samen suchen und auf das reichlichere Vorkommen von Oel Rücksicht nehmen muss. Letzteres gilt auch von den Faeces, wenn solche zur Verfügung stehen. Um das Fett zu isoliren, hat man auszutrocknen und kann dann mit mehrmals rectificirtem Petroleumäther oder mit Aether behandeln. Letztere lösen das Fett und hinterlassen es beim Verdunsten. Dass aber der Fettrückstand wirklich aus Croton oder Ricinus stammt, ist bei dem Fehlen charakteristischer chemischer Reactionen schwer darzuthun.

### Anhang II.

#### Nitroglycerin.

§. 51. Die giftigen Eigenschaften des Nitroglycerins wurde von Pelikan, Demme, Onsum, Albers u. A. behauptet, von Eulenbery insofern bestritten, als er angiebt, das reine Nitroglycerin unschädlich sei, dass aber das im Handel vorkommende Präparat wohl stets verunreinigt sei mit bisher nicht insolirten giftigen Bestandtheilen. Eine spätere Arbeit Werbers<sup>2)</sup> bestätigt wieder die giftigen Wirkungen des Nitroglycerins selbst, lässt aber eine Abnahme derselben nach

<sup>1)</sup> Vergl. Houzé de l'Aulnoit im Arch. gén. de Méd. Jg. 1869 p. 284, Péchohier im Journ. d. chim. méd. Jg. 1869 p. 119, Little in der Medical Times. Jg. 1870 May 28. Ueber Vergift. mit Euphorbia lathyris vergl. Union pharm. V. 22 p. 509, über Crotonöl Hirschheydt „Wirk. des Crotonöles“. Diss. Dorpat 1887, über „Ricin ein gift. Ferment“ Stillmark. Diss. Dorpat 1888.

<sup>2)</sup> Deutsche Klinik, Jahrg. 1886, No. 49 und 1887, No. 40.

längerem Aufbewahren vermuthen. Die erste Vergiftung, welche mit Sprengöl bei Menschen versucht worden, beschrieb Th. Husemann.<sup>1)</sup>

§. 52. Zwecks Aufsuchung des Nitroglycerins in Gemischen kann man von der Löslichkeit desselben in starkem Alkohol Gebrauch machen. Wenn das zu untersuchende Object mit so viel absolutem Alkohol digerirt wird, dass ein alkoholisches Gemisch von mindestens 95 % Tr. entsteht, geht das Nitroglycerin in dieses über. Gegenwart von freien Basen und reducirenden Stoffen (Schwefelwasserstoff) ist dabei schädlich, da diese in Glycerin verwandeln. Man kann mit Schwefelsäure schwach sauer machen, die alkoholische Lösung nach etwa 24 Stunden Digestion bei 40—50° abfiltriren, den Weingeist im Wasserbade abdestilliren, so dass etwa  $\frac{1}{6}$  der Flüssigkeit in der Retorte zurückbleibt. Durch Schütteln mit Aether wird man das Nitroglycerin aus dem Destillationsrückstande in ätherische Lösung überführen. Letztere bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunstet, wird Nitroglycerin in öligen, farblosen oder gelblichen Massen zurücklassen. Hie und da könnte man das Untersuchungsobject auch mit Aether behandeln. Letzteres Lösungsmittel ist von Husemann und Nyström benutzt, um Nitroglycerin in Organen aufzusuchen. Nyström zieht aber, wenn viel Fett zugegen, eine Behandlung mit Methylalkohol vor. Aus der Lösung im letztbezeichneten Fluidum (oder gewöhnlichen Alkohol) kann man das Gift durch Zuzumischen von Wasser wieder abcheiden. Werber wendete als Lösungsmittel Chloroform an, welches aber, ähnlich dem Aether, auch das Fett aufnehmen würde.

§. 53. Nitroglycerin explodirt heftig, wenn man es in einem Capillarröhrchen erhitzt. Das Nitrat giebt sich durch die Rothfärbung zu erkennen, die es zugemischtem Anilin oder Brucin bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure ertheilt. Nitroglycerin muss in Wasser und verdünntem Weingeist unlöslich, in Alkohol von mindestens 95°, Aether, Amylalkohol, Methylalkohol, sowie Chloroform löslich sein, süßlich gewürzhaft schmecken. Schwefelwasserstoffwasser muss bei längerer Einwirkung in der Wärme in Glycerin umwandeln, welches bei vorsichtigem Verdunsten der wässrigen Flüssigkeit als syrupartige süßschmeckende Flüssigkeit hinterbleibt, die in Alkohol löslich ist und beim Erwärmen mit trockenem saurem schwefelsaurem Kali den bekannten Akroleingernuch entwickelt. Kochen mit Kalilauge zerlegt, indem salpetersaures Kali entsteht.

§. 54. Vorläufig würde man nur Grund haben, bei Vergiftungen im Inhalte des Magens und Darms, eventuell im Erbrochenen, auf

<sup>1)</sup> *ibid.* 1867, No. 18 und 19. Andere Vergiftungsfälle haben Honert *ib.* Jg. 1867, No. 9 und Nyström *Upsala Läkare förenings Förhandling.* Bd. 2. p. 232 mitgetheilt. Vergl. ferner auch Panthel *Memorab.* Bd. 7. p. 158. — Die ganze bis 1868 erschienene Literatur des Gegenstandes hat Th. Husemann im *Jahrb. f. Med.* zusammengestellt. Vergiftungen mit den Dämpfen, welche bei Explosionen von Dynamit etc. entstehen, beschrieb u. A. Bruel „Des effets toxiques de la nitroglycerine“. Paris 1874.

Nitroglycerin zu suchen. Man wird es hie und da schon als ölige Tropfen in diesem Inhalte erkennen und dieselben sogar hie und da mechanisch abscheiden können. Werber hat es im Magen noch nach eingetretener Fäulniss dargethan. Jedenfalls wird es ziemlich langsam resorbirt werden. Im Uebrigen kennen wir die Veränderungen nicht, die das Nitroglycerin im Körper erfährt. Im Harn, Blute und der Leber hat Werber es vergeblich gesucht. Bruel behauptet dagegen, dass Nitroglycerin im Blute ähnliche Veränderungen bewirke wie Nitrobenzin, Amylnitrit etc. Er beschreibt das Blut mit Nitroglycerin vergifteter Thiere als braungefärbt und — frisch untersucht — das Spectrum des Methämoglobins darbietend.

### Nitrobenzin.

§. 55. Dasselbe ist zunächst als eine Substanz, die in den zur Darstellung von Anilinfarben bestimmten Etablissements in grossen Mengen bereitet und vorrätzig gehalten wird, bemerkenswerth. Weiter ist aber auch seine Verwendung als Surrogat des Bittermandelöles in der Parfümerie, namentlich auch in den Conditoreien und bei der Liqueurfabrikation hervorzuheben.

§. 56. Fälle, in denen tödtliche Vergiftung mit Nitrobenzin bei Menschen beobachtet worden, theilt Letheby<sup>1)</sup> mit. Sowohl dort, wo ein Mensch längere Zeit in einer mit Nitrobenzin geschwängerten Atmosphäre verbrachte, als dort, wo durch Versehen grössere Mengen desselben in Mund und Darmkanal gelangten, hat man den Tod eintreten sehen. Ueber eine Reihe von Vergiftungsversuchen an Thieren, sowohl anderer Experimentatoren als selbst angestellte, berichtet Bergmann.<sup>2)</sup> Von den bei einer Vergiftung mit Nitrobenzin eintretenden Erscheinungen mögen hier genannt werden die starke Benommenheit, Schwindel und Coma und ein allmählig in den Tod übergehender Sopor. Die Schleimhäute des Magens und Darms werden meist blass gefunden, die Lungen häufig mit subpleuralen Ecchymosen versehen, der Sinus der dura mater von Blut strotzend. Blut und Harn lassen den Geruch des Nitrobenzins erkennen, der vor dem Tode auch am Athem bemerkt wird. Magen- und Darminhalt zeigen wohl in den meisten Fällen, auch einige Tage nach geschehener Verabreichung, noch Ueberbleibsel des unzersetzten Giftes, die man durch Abspülen der Magenwandungen mittelst Wasser als in diesem unlösliche und untersinkende ölige Tropfen sichtbar machen und die man durch Ausschüt-

<sup>1)</sup> Med. chir. Review 1863. Vergl. Wittstein's Vierteljahrsschr. für pract. Pharm. Bd. 13. p. 562, ferner Schenk und Müller in der Vierteljahrsschr. für gerichtl. Med. (N. F.) Bd. 4. p. 327, Kreuzer im Med. Corresp.-Blatt für Württemberg Bd. 37, No. 26, Riefkohl in d. Deutsch. Klinik, Jg. 1868, No. 18. p. 169. Arch. f. Pharm. Bd. 2 (3 R.), p. 167 (1873), Felletar in der Ungar. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1874 (verfälschter Sliwowitz) etc.

<sup>2)</sup> Prager med. Vierteljahrsschrift, Jahrg. 1866, p. 109. Vergl. auch Guttman im Arch. f. Anat. u. Physiol., Jahrg. 1866, p. 214.

tein mit Aether sammeln könnte. Da die Resorption des Nitrobenzins nur eine langsame, so erscheint es schon hieraus erklärt, wenn man die schädlichen Wirkungen des Stoffes mitunter erst nach Tagen eintreten sieht.

§. 57. Letheby suchte die Wirkung des Nitrobenzins dadurch zu erklären, dass er eine Umwandlung desselben in Anilin annahm, wie sie durch reducirende Stoffe leicht ausserhalb des Körpers hervorgebracht werden kann. Er behauptet, aus dem Gehirne und Harn, hie und da auch aus Magen und Leber vergifteter Thiere Spuren von Anilin abgeschieden zu haben. Guttmann, Bergmann, Jüdel u. A. widersprachen dieser Annahme; und es ist auch unwahrscheinlich, dass eine solche Reduction in der Blutbahn stattfinden werde. Eher liesse sich erwarten, dass bereits im Darmtractus eine solche statthaben könne, dass also neben unzersetztem Nitrobenzin, dessen Gegenwart im Blute nicht geleugnet werden kann, auch etwas Anilin oder dessen Salze zur Resorption gelangen.

Eingehendere Untersuchungen über die Wirkung des Nitrobenzols verdanken wir Jüdel, welcher 1876 auch die bis dahin bekannt gewordenen (42) Vergiftungsfälle mit Nitrobenzol zusammenstellte.<sup>1)</sup> Er und Filehne<sup>2)</sup> vergleichen die Wirkung mit derjenigen der Blausäure; sie zeigen, dass Nitrobenzol das Blut in einen Zustand der Insufficienz für Sauerstoff versetzt. Auch Lewin<sup>3)</sup> bestätigt eine Einwirkung des Nitrobenzols auf das Blut, resp. auf Haemoglobin. In der Leiche mit Nitrobenzol Vergifteter fand man das Blut braun bis schwarzbraun und es bedurfte längerer Durchleitung von Luft, um die rothe Färbung normalen Blutes wiederkehren zu sehen.

Im Spectrum des Nitrobenzolblutes nahm Lewin den Absorptionsstreifen des Haematins an. Saarbach erklärt dasselbe als dem Methaemoglobin zukommend.

Mit dem Azobenzol, dem Zwischengliede zwischen Nitrobenzin und Anilin, hat Saarbach<sup>4)</sup> einige Versuche ausgeführt, und dargethan, dass dieses Gift Hämoglobinurie erzeuge, dass Blut und Harn damit vergifteter Thiere die Absorptionsstreifen des Methaemoglobins erkennen lassen.

§. 58. Die Entdeckung in Gemengen<sup>5)</sup>, in denen das Nitrobenzin nachgewiesen werden soll, hat keine besondere Schwierigkeit; der charakteristische Geruch, die Schwerlöslichkeit in Wasser verräth schon kleine Mengen der Substanz. Bei der Destillation wird Wasser mit dem Nitrobenzin übergehen; namentlich wenn man so kleine Mengen des Giftes erwarten kann, dass auf dem oben beschriebenen mechanischen Wege keine Abscheidung möglich, ist eine Destillation

<sup>1)</sup> Die Vergiftung mit Blausäure und Nitrobenzol in forens. Bezieh. Hab. Schrift. Erlangen 1876.

<sup>2)</sup> Arch. für exp. Pathol. und Pharmacol. B. 9 p. 29 (1877).

<sup>3)</sup> Arch. für pathol. Anat. B. 76 (1879) p. 443.

<sup>4)</sup> Centralbl. der med. W. Jg. 1881 No. 39.

<sup>5)</sup> Vergl. auch Jacquemin in der Union pharm. 16 Ann. p. 172 u. p. 200 (1875).

in Chlorcalciumbade zu empfehlen. Um Nitrobenzin vom Wasser zu trennen, kann man wie bei den ätherischen Oelen (§. 46) ausschütteln. Einige Tropfen des Verdunstungsrückstandes kann man in ein Glasröhrchen einschmelzen und als Corpus delicti eiuereichen.

§. 59. Das Nitrobenzin (— 1.209 sp. Gew.) hat ausgeprägten Geruch nach Bittermandelöl.<sup>1)</sup> Sein Siedepunkt liegt bei 213°, bei + 3° wird es krystallinisch. In Wasser ist es fast unlöslich; mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar.

Um das Nitrobenzin weiter als solches zu constatiren, kann man dasselbe in Anilin überführen und die bei diesem weiter unten zu besprechenden Identitätsreactionen vornehmen. Man löst die für Nitrobenzin gehaltene Flüssigkeit in etwas Weingeist, bringt in ein nicht zu enges Reagensglas mit etwas Zinkstaub und verdünnter Salzsäure und lässt die Wasserstoffentwicklung 5—10 Minuten andauern. Die Flüssigkeit wird nach Aufhören der Gasentwicklung mit Kali übersättigt, durch zwei bis dreimaliges anhaltendes Schütteln mit Aether das Anilin in diesen übergeführt und die Aetherlösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur verdunstet (Erkennung siehe §. 269).

§. 60. Speciell die Frage zu entscheiden, ob eine unter obigen Umständen abgeschiedene Substanz Nitrobenzin oder das ihm ähnliche Bittermandelöl (vergl. §. 46) sei, gelingt durch die eben erwähnte Umwandlung in Anilin, die unter den beschriebenen Bedingungen beim Bittermandelöle nicht eintritt. Hat man etwas grössere Mengen (etwa 5—8 Tropfen) zur Verfügung, so kann man auch noch folgende Unterscheidungsmethoden anwenden. Man mischt die Substanz mit 4—5 Tropfen Alkohol und bringt ein höchstens linsengrosses Stück Natrium-Metall in das Gemisch. Bei Gegenwart von Bittermandelöl wird sich das Metall mit einer rein weissen flockigen Masse umlagern, während die Flüssigkeit nicht dunkler wird. Bei Anwesenheit von Nitrobenzin wird die Flüssigkeit sogleich eine tiefdunkelbraune Farbe annehmen. Frisches Bittermandelöl ist in wässriger Lösung von saurem schwefligsaurem Natron löslich und giebt mit dem Sulfit kryst. Verbindung, Nitrobenzin nicht. Ein Gemisch von 2 Th. Oel mit 1 Th. Kalilauge färbt sich bei Anwesenheit von Nitrobenzin grün. Wasser trennt in zwei Schichten, eine gelbe untere und eine grüne obere. Letztere wird beim Stehen roth.

§. 61. Will man einmal in einem Liqueur oder Branntwein einen Gehalt von Nitrobenzin darthun, so braucht man nur die zu untersuchende Flüssigkeit auf etwa  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  zu verdunsten und kann dann aus dem Rückstande in der Retorte das Nitrobenzin mittelst Aether ansziehen. Man könnte endlich auch nach Zumischen von Wasser das Nitrobenzol mit Aether aus der zu prüfenden Flüssigkeit ausschütteln.

<sup>1)</sup> Wenn käufliche, namentlich aber die zu Anilinfarben zu verarbeitenden Sorten des Nitrobenzins einen unangenehmen Beigeruch zeigen, so rührt dieser von fremden Stoffen — Nitrotoluolen etc. — her.

## Phenol und Kreosot.

§. 62. Diese Substanzen haben als Desinfections- und Heilmittel Anwendung gefunden. Erstere bildet den Hauptbestandtheil des schweren Steinkohlentheeröles. Zufällige Vergiftungen mit Phenol sind, trotzdem, dass der starke Geruch und Geschmack von einem unvorsichtigen Gebrauch abschrecken, mehrfach beobachtet. Auch absichtliche Vergiftungen und Selbstmorde mit Phenol sind vorgekommen. Sehr häufig sind Vergiftungserscheinungen nach äusserlicher Anwendung von Phenol in chirurgischen Fällen beobachtet, und es scheint, dass bei verschiedenen Individuen eine sehr ungleiche Empfindlichkeit gegen dies Mittel zu constatiren ist. Durch Versuche bei Thieren hat man sich von den ziemlich heftigen Wirkungen, die das Phenol bei innerlicher Anwendung äussert, überzeugen können.<sup>1)</sup> Dieselben beruhen theilweise auf der Fähigkeit des fraglichen Stoffes, wenigstens in concentrirter Form, Albuminate zu coaguliren. Nach solchen Versuchen an Thieren zu urtheilen, würde bei einer Vergiftung mit Phenol auf die weisse Farbe, harte runzlige Beschaffenheit zu achten sein, die die thierischen Häute annehmen, nachdem sie mit demselben in Berührung gewesen, auch auf die Ecchymosen und Entzündungen, welche in Folge jener Action auf die Schleimbäute des Darmtractus eintreten. Dieselben werden nur dann ausbleiben, wenn der Genuss grosser Mengen sehr schnell den Tod herbeigeführt hatte, oder wenn das Mittel in verdünnter Lösung gereicht worden. In letzterem Falle tritt häufig Icterus ein und der Harn zeigt dann Gehalt an Gallensäuren. Die dunkle Färbung, welche der Harn oft nach äusserlicher Anwendung von Carbolwasser erhält, scheint nicht von Gallenfarbstoff abzuhängen. Im Magen und Darm wird man nach geschehener Vergiftung den Geruch des Giftes wahrnehmen, auch das Blut und die blutreichen Organe werden beim Erwärmen mit etwas Säure denselben zeigen. In den Harn geht meistens ein Theil des Giftes in Form der Phenolsulfosäure, einer Isomeren der sog. Sulfocarbolsäure, welche leichter wie diese durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zu Schwefelsäure und Phenol zerfällt, über. Der Geruch muss beim Erwärmen von Harn mit Säuren hervortreten. Es ist indessen auf diese Erscheinung nur dann Gewicht zu legen, wenn jener Geruch sehr stark ist, da kleine Mengen von Phenol auch im Destillate normalen Harnes vorkommen können.<sup>2)</sup> Auch im normalen Harn findet sich die erwähnte Phenolsulfosäure und zwar

<sup>1)</sup> Vergl. N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 35, p. 209 u. Bd. 36, p. 129. Husemann hat in Gemeinschaft mit Ummethan namentlich die Wirkung der Carbolsäure und des Kreosot verglichen und bedeutende Differenzen beobachtet.

<sup>2)</sup> Vergl. Städeler „Annal. d. Ch. u. Ph.“ Bd. 67, p. 360 u. Bd. 77, p. 17. — W. Hoffmann — „Beitr. z. Kenntniss der phys. Wirk. der Carbolsäure und des Camphors“, Dorpat 1866. — Buliginzky in den Med. chem. Untersuchungen H. 2, p. 234. Ferner Hoppe-Seyler, Baumann im Jahrg. 9 der Ber. d. d. chem. Ges. p. 54, 1389, 1715, 1747 und im Arch. f. Physiol. B. 13 p. 285. Brieger, Nencky, Munk, Cloëtta und Schaer im Arch. f. Pharm. Jg. 1881 H. 4.

erhält man nach Versuchen von Munk <sup>1)</sup>, sowie von Cloëtta und Schaer bei einer Destillation normalen Harnes nach Zusatz von 5% Schwefelsäure und Bestimmung des Phenols als Tribromphenol im Destillate einer Tagesquantität (ca. 1 Lit.) 4—7 Milligr. Tribromphenol (1 : 400000 bis 1 : 500000). Es lässt sich aber auch darthun, dass bei pathologischen Vorgängen im Organismus (Darmverschluss etc.), ohne dass Phenol dem Körper zugeführt wurde, die Menge der phenolbildenden Substanzen im Harn bedeutend, ja auf das Hundertfache vermehrt wird. Wie Nencky, Salkowsky u. A. <sup>2)</sup> gezeigt haben, entsteht diese in Gemeinschaft mit Indol bei der Zersetzung von Eiweissstoffen unter Einfluss von Pancreasferment. Es muss ihre Menge demnach zunehmen in Fällen, wo die Pancreasfäulniss im Darm eine besonders gesteigerte ist und es wird sich hier namentlich auch eine Abhängigkeit von der Nahrung ergeben. Dass Carnivoren im Allgemeinen viel weniger Phenolschwefelsäure durch den Harn abscheiden, wie Herbivoren, wurde nachgewiesen. Es ist aber auch behauptet, dass mitunter nach (namentlich innerlicher) Anwendung von Phenol eine Abscheidung durch den Harn <sup>3)</sup> nicht nachzuweisen sei; jedenfalls ist Ursache vorhanden, auf das Vorkommen im Harn kein zu grosses Gewicht zu legen. Auch das Auftreten kleiner Mengen Phenyloxydhydrat im Mageninhalt, Speiseresten und namentlich Darm etc. kann an sich nicht eine stattgehabte Vergiftung verbürgen, da solche kleine Mengen mitunter als Medicament angewendet werden, oder zufällig mit anderen Substanzen (Castoreum — geräuchertem Fleisch etc.) in den Körper gelangt, im unteren Theile des Darmes auch entstanden sein können.

Anders verhält es sich aber in solchen Fällen, wo man bei tödtlichem Ausgang der Vergiftung grössere Mengen von Phenol aus Magen, Darm und anderen Organen abscheiden kann. Wie ein Versuch Fleck's beweist, welcher in Verbindung mit einer solchen tödtlich endenden Vergiftung ausgeführt wurde <sup>4)</sup>, lässt sich aus Leichen nach Carbolvergiftung das Gift mitunter in recht grosser Menge wieder abscheiden. Man fand in 701 Grm. Wandung und Inhalt von Magen und Dünndarm 1,255 Grm.; in 616 Grm. Masse von Leber, Milz, Niere und Blut 0,719 Grm.; in 24,5 Grm. Harn 0,0664 Grm.; in 497 Grm. Masse der Lunge, des Herzens nebst Blut 0,262 Grm.; in 244 Grm. Gehirnmasse 0,0558 Grm. Phenol wieder. Auch Jacobson konnte einen sehr schnellen Uebergang des Phenols in das Blut und die Leber darthun. Aber bei den von ihm ausgeführten Thierversuchen liess sich nur verhältnissmässig kurze Zeit lang nach Einführung des Giftes unverändertes Phenol in den Organen nachweisen, während in Fällen, wo der Tod (bei Katzen) erst ca. 12 Stunden nach

<sup>1)</sup> Arch. f. Physiol. B. 12, p. 144.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 9, p. 842.

<sup>3)</sup> Dass Harn namentlich nach äusserlicher Anwendung von Phenol oft sehr dunkel tingirt ist, ist bekannt, aber auch, dass die Intensität der Färbung nicht als Maass für die Höhe der Intoxication zu verwerthen ist.

<sup>4)</sup> Rep. f. anal. Chem. Jg. 2, No. 19 (1883).

Einführung in den Körper eintrat, kaum noch unverbundenes Phenol gefunden wurde. Liess sich aus den Organen bei langsam verlaufender Intoxication überhaupt noch Phenol wieder isoliren, so geschah es meist erst dann, wenn es wieder aus der Sulfosäure resp. anderen entstandenen Combinationen abgeschieden war. Magen, Dünndarm, Blut, Leber, Harn sind die Objecte, in welchen man mit grösster Aussicht auf Erfolg bei acuter Vergiftung auf Phenol untersuchen kann. In gefaulten Leichen sind Fäulnissproducte dem Nachweise des Phenols sehr hinderlich.

§. 63. Die Abscheidung würde gleichfalls durch eine Destillation der zur Untersuchung vorliegenden Substanz unter Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Phosphorsäure zu bewerkstelligen sein. Auch durch Ausschütteln <sup>1)</sup> bei Untersuchung auf Alkaloide kann man die Carbonsäure finden.

Im Destillate, am besten durch Einleiten von Wasserdampf erhalten, wird sich das Phenylxydhydrat schon durch seinen charakteristischen kreosotartigen Geruch bemerkbar machen. Durch Schütteln mit Aether kann man es sammeln und durch Verdunsten solcher Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in concentrirter Form gewinnen. Man löst den Rückstand in Wasser, bevor man die betreffenden Reactionen vornimmt.

Die Isolirung des Phenols durch Ausschütteln in der Art, wie ich es bei Alkaloiden etc. anwenden lasse, habe ich durch Herrn Jacobson versuchen lassen. <sup>2)</sup> Für Speisebrei- und Blutmischungen empfiehlt es sich, dieselben nach dem Zerkleinern mit etwas Schwefelsäure anzusäuern, mit 4 Raumtheilen Alkohol von 96<sup>o</sup>/<sub>100</sub> zu mengen, nach 24stündiger Maceration zu filtriren und aus dem Filtrate bei möglichst niedriger Temperatur (Luftverdünnung um ca. 400—500 Mm.) den Weingeist abzudestilliren. Der wässrige Destillationsrückstand wird zur Beseitigung von Fetten einmal mit wenig Petroläther (der nur Spuren von Phenol aufnimmt) ausgeschüttelt, dann aber mit reinem Benzin, in welches das Phenol leicht übergeht. Die völlig vom Wasser getrennten und filtrirten Benzinauszüge werden verdunstet und zur Anstellung der erforderlichen Reactionen verwendet. In Mischungen von 100 CC. Blut, Speisebrei etc. mit 0,005 Grm. und selbst 0,001 Grm. Phenol liess sich dieses so noch nachweisen. Harn konnte direct nach dem Ansäuern mit Benzin ausgeschüttelt werden und es liess sich dann das ihm zugesetzte freie Phenol wieder isoliren, ohne dass die Phenolschwefelsäure des normalen oder pathologischen Harnes einen Fehler veranlasst hätte.

§. 64. Phenol soll farblos oder gelblich gefärbt sein, in Aether und Alkohol löslich. Mit mässig concentrirter Salpetersäure soll es in Pikrinsalpetersäure übergehen.

<sup>1)</sup> Vergl. auch Jacquemin im Journ. de pharm. et de chim. T. 19, p. 105 (1874), welcher meine Methode der Alkaloiduntersuchung mit geringen Modificationen gebraucht hat, um Carbonsäure aus Blut, Harn, Milch etc. auszuschütteln.

<sup>2)</sup> Beitr. z. Nachw. d. Phenols im Thierkörper. Diss. Dorpat 1885 u. meine Beitr. zur gerichtl. Chem. in d. Pharm. Ztschr. f. Russland. Jg. 1886.

Ein Fichtenspan, der in wässriger Lösung des Phenols gewesen, soll beim Befeuchten mit concentrirter Salzsäure blau werden, doch können hier Irrthümer unterlaufen, da manches Fichtenholz ohne Weiteres mit Salzsäure blau oder grün wird. Auf der Haut erzeugt concentrirtes Phenol weisse Flecken; Albumin und Leimlösungen fällt es. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd wird es (bei 1 : 2000) in Wasserlösung noch blaulila. Bromwasser verursacht nach Landolt gelblich weissen krystallinischen Niederschlag, der bei stärkerer Verdünnung erst nach einiger Zeit sich einstellt. Es handelt sich dann meistens um ein Gewirr feiner Krystallnadeln; mitunter zeigen sich dieselben auch zu Drusen vereinigt. Diese Krystalle sind wesentlich für den Nachweis des Phenols, weil auch andere Körper, z. B. Thymol, mit Brom Niederschläge geben, die entweder durch die abweichende Krystallform oder durch Amorphie (Bromthymol) von denen des Tribromphenols differiren. Cloëtta und Schaer erhielten die Krystalle noch bei Verdünnungen 1 : 100000, Jacobson konnte in einem Tropfen Phenollösung (1 : 40000) Krystalle erhalten, wenn er Bromdampf auf denselben einwirken liess.

Versetzt man nach Lex verdünnte Carbonsäurelösungen mit  $\frac{1}{4}$  Vol. Ammoniakliquor und dann mit wenig Tropfen Chlorkalklösung (1 : 20), so tritt nach gelindem Erwärmen eine königsblaue Färbung ein, welche noch bei einer Verdünnung 1 : 10000 erkennbar ist. Flückiger's Modification, bei welcher man die mit dem Ammoniak erwärmte Flüssigkeit sich auf den Wandungen einer Porzellanschale ausbreiten und dann Bromdämpfe einwirken lässt, ist noch genauer. Eine andere Reaction, welche Plugge angiebt, besteht darin, dass man die verdünnte Carbonsäurelösung mit einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat, der wenig salpetrige Säure beigemischt ist, versetzt und erwärmt. Es zeigt sich Rosa-Färbung, die ich noch schöner beim Stehen eines Gemenges von Carbonsäure, Quecksilberoxydnitrat und salpetriger Säure in der Kälte eintreten sah. Empfindlichkeit 1 : 100000. Rice lässt 0,6 Grm. gepulvertes chlorsaures Kalium mit concentrirter Salzsäure übergiessen, nach 10 Minuten andauernder Chlorentwicklung das  $1\frac{1}{2}$  fache Vol. Wasser zubringen, und, nachdem das Chlorgas aus dem oberen Theile des Reagensglases entfernt worden, Ammoniakflüssigkeit zufügen, so dass diese etwa 1 Zoll über der Chlormischung steht. Ein hineingebrachter Tropfen carbonsäurehaltiger Flüssigkeit bewirkt in der ammoniakalischen Flüssigkeitsschicht rosenrothe bis rothbraune Färbung. Empfindlichkeit 1 : 12000. Jacquemin empfiehlt zum Nachweis der Carbonsäure, sie in erythrophenolsaures Natron umzuwandeln. Er versetzt zu diesem Zweck die mit reichlich Wasser verdünnte Säure mit einer gleichen Menge Anilin und unterchloureigsaurm Natron, worauf eine rein blaue Färbung eintritt, welche sich auf Zusatz von Säure in Roth umwandelt. Die Reaction soll noch bei einer Verdünnung 1 : 66000 bemerkt werden.<sup>1)</sup> Fröhde's

<sup>1)</sup> Vergl. auch Polacci in der Gazzetta chim. ital. T. 4 (1874). Man be-

Reagens färbt sich mit Phenol grünblau, die Davy'sche Molybdänschwefelsäure (§. 37) dunkelblau. Keine der besprochenen Phenolreactionen darf direct mit Harn ausgeführt werden, oder höchstens nur die mit Brom. Zur quantitativen Bestimmung im Hardestillate empfiehlt Giacosa Titriren mit Bromlösung, bis eine bekannte Menge dieser die Fähigkeit, Jodstärke zu bläuen, verloren hat. Die Bromlösung muss zuvor auf sehr verdünnte Phenollösung eingestellt werden, da der Niederschlag nicht genau nach der theoretischen Formel entstehen, sondern überschüssiges Brom enthalten soll.<sup>1)</sup> Noch besser ist es nach Beckurts mit einer Mischung von  $\frac{1}{100}$  Normalkaliumbromat- und  $\frac{2}{100}$  Normalkaliumbromidlösung zu titriren und die Bromanalyse in eine Jodanalyse umzuwandeln. Am besten werden Lösungen titriert, welche 0,3—1 Grm. Phenol im Liter enthalten. Von den eben beschriebenen Reactionen würden, falls einmal wirkliches Buchentheer-Kreosot zur Vergiftung benutzt wäre, auch die Reaction auf die Haut, auf Eiweiss- und Leimlösung eintreten, ebenso wenn einmal ein käufliches Präparat, wie das wohl auch vorkommt, der Hauptmasse nach aus Kresylalkohol bestände. Es würde letzterer auch mit Salpetersäure eine der Pikrinsäure ähnliche Substanz liefern. Die Abscheidung dieses Kresylalkohols erfolgt wie die der Phenylsäure.

§. 65. Zum Unterschiede der Carbonsäure von Kreosot kann besonders ihr Verhalten gegen Eisenchlorid dienen. Eine Mischung von je einem Tropfen Kreosot und Eisenchloridlösung (1:20) mit 2 CC. Weingeist ist grün. Versetzt man mit Wasser, so entfärbt sich die Flüssigkeit, indem ein Theil des Kreosots sich abscheidet. Bei Anwesenheit von Carbonsäure wird nach Wasserzusatz die Mischung dauernd blaulila. Leider kann dies nur bei ganz reinem Kreosot gebraucht werden und giebt es bisher kein Mittel, das mit Carbonsäure gemengte Kreosot näher nachzuweisen.<sup>2)</sup> Bei der Probe von Lex färbt sich reines Kreosot braun oder grünlich. Die Probe von Plugge sah ich, ebenso wie Flückiger, auch mit reinem Kreosot gelingen. Auch die Probe von Rice beobachtete dieser mit Kreosot. Die von Morson gemachte Angabe, dass Kreosot in (etwas verdünntem) Glycerin schwerlöslich sei, während Carbonsäure sich mit demselben in allen Verhältnissen mische, dürfte für uns gleichfalls nicht völlig genügen.

denke aber bei Benutzung dieser Reaction, dass etwas concentrirtere Anilindösungen durch Hypochlorid auch bei Abwesenheit von Phenol blau gefärbt werden. Am sichersten gelingt die Reaction, wenn man auf 50 CC. Wasser 3 Tropfen Anilin giebt, 5—10 Tropfen dieser Mischung mit weiteren 10 CC. Wasser verdünnt, soviel Natriumhypochloritlösung zutropfelt, dass Blau- und dann Braunfärbung eintritt, abwartet, bis die Mischung die blaue Farbe verloren hat und nun die mit wenig Ammoniak versetzte Phenollösung hinzufügt. Die nun wieder eintretende Blaufärbung hält sich längere Zeit hindurch.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. physiol. Chem. B. 6 p. 43 (1882). Vergl. ferner Beckurts in der Pharm. Centrbl. Jg. 1887 p. 40.

<sup>2)</sup> Vergl. übrigens Baumann in der Ztschr. für anal. Chem. B. 22 p. 139 (1883).

Im Anschluss an diesen Abschnitt mögen noch einige Worte über das  $\alpha$  und  $\beta$  Naphthol Platz finden, von welchen namentlich das Letztere gleichfalls neuerdings Anwendung in der Therapie gefunden hat. Beide sind krystallinisch, bei resp.  $94^{\circ}$  und  $122^{\circ}$  schmelzend, bei resp.  $280^{\circ}$  und  $285^{\circ}$  siedend, schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Auch das Naphthol scheint beim Durchgang durch den Körper zum Theil in eine Sulfosäure umgewandelt zu werden, selbst dann, wenn es von Wundflächen aufgenommen wurde. Aus dem Harn hat man es durch Destillation mit nicht zu wenig Salzsäure und durch Ausschütteln des Destillates mit Aether gewonnen. Im Rückstande der Aetherauszüge erkennt man  $\beta$  Naphthol durch die Lustgarten'sche Chloroformprobe (§. 32). Empfindlichkeit bis 0,016 Grm.  $\alpha$  Naphthol giebt, in 15 procentiger alkoholischer Lösung mit wenig Zucker und dann mit 2 Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure versetzt, beim Umschütteln eine tief violette Färbung.

#### Giftige Cyanverbindungen, namentlich Blausäure.

§. 66. Das Cyan ist als ein gasförmiger Körper, der für den Laien ziemlich schwierig zu erlangen ist und dessen wässrige und alkoholische Lösungen ihrer Unbeständigkeit halber sich nicht wohl für eine praktische Verwendung eignen, bisher noch nicht zu Vergiftungen von Menschen benutzt worden. Man muss indessen zugeben, dass schon sehr geringe Mengen dieser Substanz ausreichen würden, einen Menschen zu tödten.

Wichtiger sind für uns die Wasserstoffverbindung des Cyans (Blausäure) und einzelne Salze, die entweder an sich in Wasser löslich sind, wie das Cyankalium und Cyanquecksilber, oder die durch verdünnte Säuren, wie Essigsäure etc. in der Art zersetzt werden, dass dabei Blausäure frei wird. Zu letzteren würde das Cyanzink zu rechnen sein. Alle diese Verbindungen theilen im Wesentlichen die Wirkungen der Blausäure, mit Ausnahme des Quecksilbercyanides, in welchem die Wirkungen des vorhandenen Metalles vorherrschen.<sup>1)</sup> Einzelne Doppelverbindungen des Cyans, z. B. das gelbe und rothe Blutlaugensalz und das Ferrocyanzink kommen als Gifte weniger in Betracht.

§. 67. Die Cyanwasserstoffsäure wird in wässriger Lösung (mit 2—3% wasserfreier Säure) in der Medicin angewendet; sie ist ferner ein Bestandtheil des Bittermandelwassers (Aqua Amygdalarum amararum concentrata mit etwa 0,1% Blausäure) und des Kirschlorbeerwassers (Aqua Laurocerasi mit 0,07—0,1%). In sehr geringer Menge kommt Blausäure im Kirschwasser (Aqua

<sup>1)</sup> Ueber Cyankaliumvergiftungen ist einzusehen die gleichnam. Dissert. Ose's. Leipzig 1866. Cyanquecksilber vide Tolmatschew in den Med. chem. Untersuch. H. 2, p. 285.

Cerasorum), im Aqua Amygdalarum diluta und Aqua Pruni Padi vor. Die hier genannten Medicamente werden sämmtlich aus bitteren Mandeln oder doch aus Pflanzentheilen, die in die Familie der Amygdaleae gehören, dargestellt. Ihr Blausäuregehalt stammt aus in diesen Pflanzentheilen vorkommenden glycosidischen Substanzen, dem Amygdalin und Laurocerasin, welche unter Einfluss von Fermenten (Emulsin etc.) oder verdünnten Säuren und bei Gegenwart von Wasser zu Blausäure, Bittermandelöl und Zucker gespalten werden. Da die betreffenden Pflanzentheile fast alle auch zugleich das bezeichnete Ferment enthalten, so müssen auch sie hier als Quellen bezeichnet werden, aus denen die bei einer forensisch chemischen Analyse aufzufindene Blausäure hervorgegangen sein kann. In der That sind Vergiftungen durch bittere Mandeln zur Beobachtung gekommen, deren Symptome sich mit denen der Blausäurevergiftung übrigens nicht völlig decken. Es würden ferner Speisen, Confituren u. dergl., die mit vielen bitteren Mandeln bereitet worden, ebenso Liqueure, denen mit Hilfe von bitteren Mandeln <sup>1)</sup> oder andern amygdalinhaltigen Stoffen, wie z. B. Kirschkernen (Basler Kirschwasser), Zwetschenkernen (Zwetschenwasser), Pfirsichkernen (Persico), den Früchten der Maraskirsche (Maraschino) ein gewisser Geschmack gegeben worden, zu berücksichtigen sein.

Als eine sehr ergiebige Quelle von Blausäure muss die Wurzel der *Jatropha Manihot* genannt werden. Wird die frische Wurzel dieser, in Brasilien wachsenden, Pflanze mit Wasser zerrieben, in der Absicht, das darin reichlich vorhandene Stärkemehl zu gewinnen, so theilt sich dem Wasser ein bedeutender Gehalt an Blausäure mit, der auf die mit Bereitung des Stärkemehles beschäftigten Arbeiter in nachtheiliger Weise wirken könnte. Das zu uns gelangende und von uns benutzte Stärkemehl dieser Wurzel ist unschädlich.

Auch das reine Amygdalin ist als solches in der Medicin angewendet worden und zwar gerade in der Absicht, in einer bekannten Menge desselben dem Patienten ein bestimmtes Quantum von Blausäure zu reichen. Eine Untersuchung von Erbrochenem und Mageninhalt auf unzersetzt gebliebenes Amygdalin und Laurocerasin wird wenig Aussicht auf Erfolg bieten. Sie sind zwar in warmem Alkohol löslich und werden auch durch Wasser nicht gefällt, aber sie können der nach Abdestilliren des Alkohols bleibenden wässrigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Petroleumäther, Benzin, Chloroform, Amylalkohol etc. nur spurweise entzogen werden. Die Rückstände dieser Ausschüttelungen werden zwar mit conc. Schwefelsäure allmählig röthlich, aber nicht so schön roth wie reines Amygdalin und Laurocerasin.

Giftmorde durch Blausäure kommen vor, trotzdem der starke Geruch der dieselbe enthaltenden Mischungen schon vor dem Genusse warnen sollte. Zufällige Vergiftungen, bei denen diese Säure vom Darmtractus aus wirkt, gehören zu den Seltenheiten. Etwas häufiger mögen schon solche zufällige Vergiftungen vorkommen, bei denen der Dampf der Blausäure (durch unvorsichtige Zersetzung von Cyanüren frei gemacht, oder durch Zerbrechen eines mit Blausäure gefüllten

<sup>1)</sup> Geradezu Beimengungen von Bittermandelwasser oder blausäurehaltigem Bittermandelöl zu den gewöhnlichen Branntweinsorten kommen nicht selten vor. Vergift. mit bitteren Mandeln, siehe z. B. bei Maschke in d. Wiener med. Wochenschrift. Jg. 1869, p. 838.

Gefäßes einem Raume mitgetheilt) die Todesursache abgiebt. Am häufigsten wird die Säure bei Selbstmorden benutzt.

§. 68. Die Erkennung einer Vergiftung mit Blausäure kann sehr leicht, aber auch äusserst schwierig, ja unmöglich werden.<sup>1)</sup> Hat man Gelegenheit, den Patienten sogleich nach der Vergiftung vor dem Tode zu beobachten, so wird der starke Blausäuregeruch, den der Athem besitzt, zusammen genommen mit der mühsamen convulsivischen Respiration, der meist stark herabgesetzten Herzfrequenz, den Congestionen zum Kopfe, der Prominenz der Augäpfel etc. auf den rechten Weg leiten. In gleicher Weise wird man, falls bald nach dem Tode die Section eines mit Blausäure Vergifteten vorgenommen wird, wohl selten beim Oeffnen der Leibeshöhlen (namentlich auch der Schädelhöhle) den charakteristischen Geruch dieser Säure vermissen. Von sonstigen Veränderungen, die das Gift am Körper nach dem Tode hinterlässt, könnten die starr geöffneten, lebhaft glänzenden Augen mit erweiterten Pupillen, die bei solchen Vergiftungen selten fehlen, die cyanotische Färbung der Haut und Nägel, die krampfhaften Contractionen der Finger, Zehen, Kinmladen, die meistens vorkommende Hyperämie der Hirnhäute, des Hirnes und Rückenmarkes, der Leber, Milz und Nieren, die mitunter beobachtete blutige Infiltration der Magenschleimhaut, die namentlich auch bei Vergiftungen mit Cyankalium gesehen wird, hier genannt werden. Das Blut findet man bei mit Blausäure Vergifteten oft hell roth gefärbt, dünnflüssig, ähnlich wie das auch bei Kohlenoxydintoxicationen vorkommt (vergl. §. 94 und 95), schwer gerinnend.<sup>2)</sup> Es widersteht nach Schönbein der Fäulniss sehr lange und katalysirt das Wasserstoffsuperoxyd, durch dessen Lösung es sich bräunt und die Absorptionsstreifen des Oxyhaemoglobins verliert, sehr langsam. Der Fall Chorinsky's gab Buchner Gelegenheit, einen Theil obiger Eigenschaften des Blausäureblutes an dem einer Leiche entnommenen Objecte zu constatiren.<sup>3)</sup> Man hat häufiger bei Vergiftungen Blausäure im Blute aufgefunden. Hoppe-Seyler hat beobachtet, dass die aus blausäurehaltigem Blute abgeschiedenen Blutkrystalle Blausäure ziemlich fest gebunden halten, so dass sie aus warmem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden können. Erst bei Destillation mit Säuren entweicht Blausäure.<sup>4)</sup>

Ist der Körper eines während der letzten Lebensmomente nicht

<sup>1)</sup> Cfr. Preyer „Die Blausäure physiol. unters.“ Bonn 1868--70, ferner Dens. in Pflügers Arch. f. Phys. Jg. 1869. H. 2 u. 3, Gaothgens in den med. chem. Unters. H. 3, p. 326, Boehm im Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol. Bd. 2, p. 129 (1874), Preyer ibid. Bd. 3, p. 381 (1875).

<sup>2)</sup> Ueber die Spectralreaction vergl. Hoppe-Seyler, Preyer und Belky a. a. O., auch Siegel im Arch. f. Heilkunde. Jg. 1868. p. 322. Die Spectralreaction des mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Blausäureblutes siehe bei Hagenbach im Arch. f. path. Anat. Bd. 40. p. 125. Siehe ferner Hais-sorga in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 8, p. 233 (1869).

<sup>3)</sup> N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 30, p. 179 (1868).

<sup>4)</sup> Vergl. Virchow's Arch. f. path. Anat. Bd. 38, p. 435.

Beobachteten erst dann zur Section gelangt, wenn bereits die Fäulnis eingetreten, dann wird es meistens unmöglich sein, die stattgefundenen Vergiftung mit Blausäure nachzuweisen. Es ist eben diese Säure eine sehr unbeständige Substanz, die namentlich in verdünnter wässriger Lösung und bei gleichzeitiger Gegenwart anderer organischer Stoffe schnell zersetzt wird. Selbst Fälle, wo in der Leiche wenige Stunden nach dem Tode bereits kein Gift mehr vorgefunden wurde, sollen beobachtet sein. Aber man hat auch andererseits wieder mitunter länger als erwartet werden konnte, selbst noch mehrere Tage und Wochen nach dem Tode, das Gift constatirt. Jedenfalls liegt kein Grund vor, auch wenn schon Wochen nach dem Tode verstrichen wären, eine Prüfung auf Blausäure zu unterlassen und dies namentlich deshalb, weil auch die giftigen Cyanüre in gleicher Weise wie die Blausäure nachgewiesen werden, diese aber etwas grössere Beständigkeit als die freie Säure besitzen. Mir ist es möglich gewesen, in einer menschlichen Leiche 8 Tage nach dem Tode, nachdem sie bereits mehrere Tage beerdigt gewesen, Vergiftung mit einer cyanhaltigen Substanz (Cyankalium) darzuthun. Im Magen eines Hundes, der mit Cyankalium vergiftet worden, konnte dasselbe noch, nachdem der Magen während der Sommerzeit 4 Wochen lang bei mir im Laboratorium gestanden hatte, nachgewiesen werden.<sup>1)</sup>

Ist einmal die Blausäure zersetzt, dann ist es für den Chemiker unmöglich, etwas zum Nachweis der geschehenen Vergiftung beizutragen. Die Zersetzungsprodukte, die bei dieser Gelegenheit entstehen (ameisensaures Ammoniak u. dergl.), sind nicht dazu geeignet, die vorherige Anwesenheit des Giftes zu beweisen. Wenn eingeathmete Blausäuredämpfe oder äusserliche Application von Cyanverbindungen<sup>2)</sup> den Tod herbeigeführt haben, wird der Chemiker sie allenfalls im Blute aufsuchen können.

Sehr oft ist behauptet worden, dass sich Blausäure unter den normalen Zersetzungsprodukten, die bei der Fäulnis thierischer Stoffe gebildet werden, befinde, oder dass sie bei gewissen pathologischen Processen im Körper (Typhus, Cholera etc.) entstehen könne. Diese Behauptungen sind nicht genügend bewiesen. Taylor sagt, dass er die Contenta ausserordentlich vieler Mägen in den verschiedensten Stadien der Zersetzung geprüft und niemals Blausäure habe darthun können. Eine andere Frage ist die, ob nicht bei den Manipulationen, denen man zwecks Nachweises der Blausäure das Untersuchungsobject unterwirft, die Säure durch Zersetzung anderer normaler Körperbestandtheile (Rhodanverbindungen des Speichels) entstehen könne. Auch diese Frage muss verneint werden, falls man genau die weiter unten zu besprechenden Methoden beobachtet. (Siehe §. 70 u. §. 72.)

<sup>1)</sup> Struve hat noch nach viel längerem Aufbewahren Blausäure constatirt (Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 12, p. 14. 1873), desgl. Renard (Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1873, p. 230), Sokoloff (Ber. d. chem. Ges. Bd. 8, p. 434) und Brame in den Compt. rend. T. 92, p. 426 (1881).

<sup>2)</sup> Tod nach äusserl. Application von Cyankalium, siehe bei Tardieu und Roussin.

§. 69. Bei einer Untersuchung auf Blausäure und andere giftige Cyanverbindungen wäre namentlich der Inhalt des Magens und der obere Theil des Darmes zu berücksichtigen, auch das Blut und einzelne blutreiche Organe (Leber, Hirn) und den Harn kann man in Arbeit nehmen.

Die Untersuchung besteht, falls die Vorversuche (§. 15. 6) Abwesenheit von Blutlaugensalz ergaben, in einem Destillationsversuche, vor welchem saure Reaction durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure oder — besser — Weinsäure herbeigeführt werden muss. Bei Anwendung von Säuren darf kein grosser Ueberschuss vorhanden sein. Es ist Sorge zu tragen, dass die Temperatur in der Retorte nicht über  $100^{\circ}$  steige. Der zuerst übergegangene Theil des Destillates (von 100 CC. der fraglichen Substanz etwa 2—3 CC.) wird für sich aufgefangen, auch später wird die Vorlage gewechselt, sobald sich wieder 2—3 CC. Destillat darin angesammelt haben. In der Regel ist in den ersten Theilen des Destillates die Blausäure zu erwarten, doch fand Sokoloff beim Destilliren des Magens es mitunter auch in den später übergegangenen Portionen des Destillates reichlicher. Wenn er glaubt, dass im Magen ein Doppelcyanid sich bilde, so hat er diese Ansicht nicht weiter begründet. Ist  $\text{HCy}$  in nicht zu geringer Menge vorhanden, so wird man ihren charakteristischen Geruch erkennen. Bei der Destillation mit Wasser bei  $100^{\circ}$  kann sich ein Theil der Blausäure zersetzen. Man hat deshalb auch empfohlen, durch Einleiten eines Luftstromes in das im Wasserbade schwach erwärmte Object die Blausäure auszutreiben. Doch ist es eben gerade der Luftsauerstoff, welcher schädlich.

§. 70. Um auf Blausäure zu prüfen, theilt man das zuerst erhaltene Destillat in mehrere Theile, die man zu folgenden Reactionen benutzt:

1. Ein Theil des Destillates wird mit einer Lösung eines Eisenoxydulsalzes versetzt, dann bis zu deutlich alkalischer Reaction mit Kalilauge. Man schüttelt gut durch und mengt mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, oder bis der Eisenoxydulduniederschlag gerade gelöst worden. War Blausäure vorhanden, so muss jetzt Berlinerblau in der Flüssigkeit entstanden sein, welches dieselbe blau, bei geringer Menge grün färbt und sich nach längerem oder kürzerem Stehen als blauer amorpher Niederschlag sedimentirt. Husemann<sup>1)</sup> zieht vor, zunächst mit reiner Eisenvitriollösung und Natronlauge zu versetzen, das Gemisch zum Sieden zu erhitzen, zu filtriren, das Filtrat mit Salzsäure anzusäuern und dann erst das Berlinerblau durch Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung zu fällen. Empfindlichkeitsgrenzen bei 0,00003 Grm. in 2 CC. Carey Lea mengt sehr verdünnte Eisenoxydullösung, wenig Ferridanmoniumcitrat und Salzsäure, bringt einen Tropfen dieser Mischung auf eine Porzellanfläche mit dem

<sup>1)</sup> Toxicologie, pag. 196. Vergl. auch Almén in Upsala Läkareför. Förh. Bd. 6, p. 385.

Destillate und etwas Aetzkali zusammen. Falls nach dem Durchmischen die Säure vorherrschte, erhielt er noch von 0,000003 Grm. Blausäure eine Reaction.

2. Eine zweite Probe wird mit wenigen Tropfen Schwefelammonium im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit 1—2 Tropfen Salzsäure sauer gemacht und 1 Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt. Eine eintretende blutrothe Färbung beweist die Gegenwart der Blausäure. Almén empfiehlt, die Reaction so auszuführen, dass unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge ausgetrocknet und dann wie Oben verfahren wird. Sollte das zuerst zugesetzte Eisenchlorid violett und dann entfärbt werden, so wäre mit dem Zusatz von Eisenchlorid fortzufahren, bis ein Theil desselben unreducirt geblieben. Man kann auch das Eindunsten unterbrechen, wenn die Flüssigkeit farblos geworden und dann die Reaction mit Salzsäure und Eisenchlorid anstellen. Unter diesen Umständen übertrifft die Reaction noch die unter 1 erwähnte (1:4000000), an Empfindlichkeit, was auch Struve bestätigt. Letzterer macht mit Recht darauf aufmerksam, dass durch den Speichel Rhodanverbindungen in den Magen und von da aus in das Blut (Leberblut) kommen, dass bei Destillation rhodanhaltiger Körpertheile ins Destillat Schwefelcyansäure und Rhodanammonium gelangen und dann eine Reaction liefern können, die man mit Unrecht der Blausäure zuschreiben würde. Wenn er als Gegenversuch Eindampfen eines Theiles des Destillates mit Ammoniak allein und demnächstige Prüfung mit Eisenchlorid empfiehlt, so würde dieser zwar den Beweis vorhandenen Rhodanwasserstoffes liefern können, aber doch nur dann endgültig für denselben zeugen, wenn keine Spur von Schwefelwasserstoff sich im Destillate befindet. Wie leicht aber kommen Spuren dieses Körpers in den Destillaten von Substanzen vor, welche eiweissartige Bestandtheile enthalten. Will man wirklich Rhodan völlig ausschliessen, so verfähre man in derselben Weise wie Otto zur Unterscheidung von Ferrocyan (§. 72).

Muss man mit derselben Portion, welche zur Reaction 1 benutzt worden, auch diese Probe ausführen, so erhitzt man nach Selmi das Berlinerblau mit Quecksilberoxyd, filtrirt, zersetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und lässt nach abermaliger Filtration im Filtrate durch Erwärmen mit Ammoniak etc. Rhodanammonium entstehen.

3a. Recht empfindlich ist eine von Vortmann empfohlene Reaction, welche auf der Umwandlung in Nitroprussid beruht. Man versetzt einige Tropfen des Destillates mit wenigen Tropfen einer Lösung von Kaliumnitrit, dann mit 2—4 Tropfen Eisenchloridsolution, dann mit soviel verd. Schwefelsäure, dass eben die braune in eine gelbe Färbung übergeht, erwärmt, kühlt dann wieder ab, füllt das überschüssig zugesetzte Eisen durch wenig Ammoniak, filtrirt und bringt das Filtrat mit einer Spur Schwefelammonium zusammen. Die blaue oder violette Färbung soll noch beobachtet werden, wenn in 10 CC. Wasser 0,00003 Grm. HCl vorhanden sind.

3b. Einen anderen Theil des Destillates versetzt man nach Carey Lea mit etwas Aetzkali und einigen Tropfen einer wässrigen Lösung von Pikrinsalpetersäure und erwärmt bis gegen 50—60°. Ist Blausäure vorhanden, so muss die Flüssigkeit blutroth werden. Die Probe ist minder empfindlich und tritt auch bei Gegenwart anderer reducirender Stoffe ein. Empfindlichkeit 1:3000.

4. Eine Probe wird über etwas Borax rectificirt<sup>1)</sup>, das Destillat mit Salpetersäure angesäuert, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es muss, wenn Blausäure zugegen, ein weisser käsiger Niederschlag entstehen (1:250000), der in verdünnter Salpetersäure nicht, in Kali und in Ammoniak leicht löslich ist. Aus letzterer Lösung wird er durch Salpetersäure wieder gefällt. Dieser Niederschlag gewaschen, getrocknet, in einer engen Glasröhre erhitzt, bräunt sich (Paracyan-silber) und entwickelt den charakteristischen Geruch des Cyangases.

5. Hat man noch etwas Material zur Verfügung, so kann man auch noch folgenden, von Lassaigne empfohlenen Versuch anstellen. Man versetzt 1 CC. des Destillates mit etwa 1--2 Tropfen Kupfervitriollösung und so viel Kali- oder Natronlauge, dass alkalische Reaction eintritt und Kupferoxydhydrat sich abscheidet. Später wird Salpeter- oder Schwefelsäure hinzugefügt, so dass die Flüssigkeit wieder sauer reagirt. Es müsste, falls Blausäure zugegen, ein weisser Niederschlag von Kupfercyanür bleiben. Empfindlichkeitsgrenze bei 0,00006 Grm. in 1 CC. Lösung. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit Blausäure unter Abscheidung von Quecksilber Cyanid.

6. Auch eine von Carey Lea empfohlene Art der Nachweisung kann hier noch erwähnt werden. Wird das Destillat mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten, möglichst neutralen Mischung von Ammoniumeisenoxydulsulfat und Urannitrat zusammengebracht, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Empfindlichkeitsgrenze nach Carey Lea bei 0,000003 Grm. Anstatt Urannitrat kann auch ein Kobaltsalz angewendet werden.

7. Die empfindlichste Reaction auf Blausäure ist die von Schönbein empfohlene mit Guajac. Zu einer Probe des Destillates werden einige Tropfen sehr verdünnter (ca. 1:1000) Kupfervitriollösung gesetzt und dann frisch bereitete 3procentige Guajactinctur hinzugefügt. Beim Umschütteln zeigt sich eine blaue Färbung des Gemisches, selbst bei Verdünnungen 1:100000. Will man gasförmige Blausäure darthun, etwa beim Oeffnen der Gefässe, in welchem die Untersuchungsobjecte übersandt worden, so benetzt man ein Stück schwedischen Filtrirpapiers mit der Tinctur und Kupferlösung und hängt sie in dem zu untersuchenden Gasmische auf. Auch bei der Section wird man in letzterer Form das Reagens häufiger mit Erfolg handhaben können. Schönbein beobachtete die Blaufärbung des Papierses noch in einem 46 Lit. haltenden Ballon, nachdem er in denselben einen Tropfen 1procentiger Blausäure gegossen hatte, desgl. in einer 10 Lit. fassen-

<sup>1)</sup> Um etwa vorhandene Salzsäure fortzuschaffen.

den Flasche, in die er ein erbsengrosses Stück Cyankalium gebracht hatte. Leider wird die Reaction auch durch einige andere Körper, z. B. Ammoniak und seine flüchtigen Salze hervorgerufen. Sie ist deshalb bei positivem Anfall niemals für Blausäure endgültig beweisend, wohl aber kann man bei negativem Resultat behaupten, dass Blausäure nicht nachzuweisen sei, vergl. auch Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 13, p. 7. Auch Chlor, Brom, Ozon etc. geben unter denselben Umständen die Blaufärbung.

§. 71. Nach der in §. 69 angegebenen Methode wird nicht nur die im freien Zustande vorhanden gewesene Blausäure abgeschieden, auch das in Form von Cyankalium, Cyannatrium, Cyanzink vorhandene Cyan geht so als Blausäure ins Destillat. Auch Rhodanverbindungen können so Blausäure liefern. Cyanquecksilber würde erst bei Einwirkung von concentrirter Säure grössere Menge Blausäure dem Destillate mittheilen. Uebrigens hat man nur dann nöthig, auf Cyanquecksilber zu reagiren, wenn Quecksilber bei der Untersuchung auf Metallgifte dargethan worden. Aus den zur galvanoplastischen Vergoldung und Versilberung angewendeten Lösungen von Cyankalium mit Cyangold und Cyansilber macht Destillation mit verdünnter Säure wenigstens das, dem überschüssigen Cyankalium entsprechende, Quantum Blausäure frei. Die technisch wichtigen Doppelverbindungen, die unter dem Namen von gelbem und rothem Blutlaugensalz Anwendung finden, ebenso Berlinerblau, Turnbull's Blau und das Zincum ferro-cyanatum, die sämmtlich die Wirkungen der Blausäure nicht theilen, werden alle bei 100° durch Destillation selbst mit verdünnter Säure, wie sie hier zur Anwendung kommt, theilweise zersetzt, indem Blausäure entsteht.<sup>1)</sup> Es ist deshalb durchaus nöthig, sich, wenn Blausäure gefunden ist, zu überzeugen, ob auch etwa eine dieser letztgenannten Verbindungen vorhanden. Man dialysirt, um gelbes und rothes Blutlaugensalz zu suchen, einen Theil des Objectes nach Maceration mit Wasser und etwas Schwefelsäure, theilt das Dialysat in 2 Theile und prüft den einen mit Eisenchlorid, den zweiten mit Eisenchlorür oder Eisenvitriol. Ein in der ersten Probe entstandener blauer Niederschlag würde gelbes, ein in der zweiten Probe entstandener blauer Niederschlag rothes Blutlaugensalz anzeigen. Der Fall wird in der Praxis selten eintreten, dass man als Quelle gefundener Blausäure Blutlaugensalz darthum wird.<sup>2)</sup> Dagegen erscheint mir die Frage sehr wichtig, ob, wenn gelbes Blutlaugensalz vorhanden ist, dieses nicht aus Cyankalium oder Blausäure entstanden sei. Namentlich werde

<sup>1)</sup> Almén behauptet, dass Blutlaugensalz im Magen durch Zersetzung Spuren von Blausäure liefere, ebenso van der Burg. Letzterer giebt an, dass selbst ohne Säurezusatz Wasser allmählig auch in der Kälte aus diesen Verbindungen soviel Blausäure frei machen kann, dass diese durch die Guajacprobe nachzuweisen ist.

<sup>2)</sup> Dass er vorgekommen ist, bewiesen Ludwig und Mauthner (Wiener. Med. Blätter. Jg. 1880).

ich mich zu dieser Frage veranlasst sehen, wenn das Untersuchungsobject deutlich alkalisch reagirt. Schon ein kleines Quantum von Kohlenstoffeisen, welches in dem, nach Liebig's Methode bereiteten, Cyankalium suspendirt war, kann sich bei Gegenwart von Wasser wieder mit einem Theile des Cyankaliums zu Kaliumeisencyanür umwandeln. Ebenso muss, wenn Cyankalium oder ihm analoge Verbindungen bei Gegenwart freien Alkali's mit Eisenoxydulsalzen in Berührung kommen, gelbes Blutlaugensalz entstehen. Eine Entscheidung der Frage, ob solche Prozesse wirklich stattgehabt, ist oft nicht in der Gewalt des Chemikers.

§. 72. Hat man Blutlaugensalz auffinden und früher schon Blausäure durch Destillation aus dem Untersuchungsobjecte abdestilliren können, so soll man, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass wirklich Blausäure (Cyankalium etc.) neben Blutlaugensalz zugegen sei, nach Taylor u. A. noch einen zweiten Versuch mit einem Theile der Originalsubstanz vornehmen und zwar bei möglichst niedriger Temperatur mit möglichst wenig und sehr schwacher Säure (Weinsäure). Ein Theil des Untersuchungsobjectes soll auf ein Uhrglas gebracht, mit Weinsäure schwach angesäuert, das Uhrglas mit einem gleich grossen Glase bedeckt werden, auf dessen concave Seite man einen Tropfen Schwefelammonium gebracht hat. Man erwärmt nur gerade so stark, dass sich keine Wassertropfen an der oberen Schale absetzen (40—50°), nimmt nach einiger Zeit das obere Glas fort, trocknet das Schwefelammonium vorsichtig aus, benetzt mit ganz verdünnter Salzsäure und versucht, ob ein Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung die blutrothe Färbung des Rhodaneisens eintreten lässt. Als Vorprobe auf Blausäure und Cyan überhaupt kann ich diese Methode gelten lassen, doch scheint sie mir nicht zu genügen, weil gelbes Blutlaugensalz in der That schon mit sehr verdünnter Weinsäure, ja, wie van der Burg behauptet, mit Wasser allein und unter 100° Cyanwasserstoff entwickelt.

Auch die von Pöllnitz empfohlene Nachweismethode hat keine befriedigenden Resultate gegeben.

Otto macht die zu prüfende Masse schwach sauer, neutralisirt dann die Säure mit frisch gefälltem, kohlen-saurem Kalk, den man im Ueberschuss anwendet, und destillirt endlich bei 50° (nicht höher). Kohlen-saurer Kalk neutralisirt wohl die Ferrocyanwasserstoff-säure und den Rhodanwasserstoff, der hier also zu gleicher Zeit ausgeschlossen wird, aber nicht die Blausäure (conf. §. 68 u. 70).

Nach Almén kann man, wo Ferrocyankalium etc. neben Blausäure vermuthet wird, die letztere mittelst eines durchgeleiteten Luftstromes — oder Kohlensäure (Jacquemin) — aus dem nicht erwärmten Objecte fortführen, durch ganz verdünnte Natronlauge absorbiren und später durch die Rhodanreaction darthun. Ferrocyankalium soll bei gewöhnlicher Temperatur nicht Blausäure geben (siehe indessen den Schluss von §. 69 und die Anm. zu §. 71) oder doch nur soviel, als zum Zustandekommen der Guajac-, nicht der übrigen Reactionen genügt.

Beckurts rüth entweder das auf Blausäure zu untersuchende Gemenge mit Natriumhydrat oder Carbonat alkalisch zu machen und in einer Retorte mit schräg ansteigendem Schnabel, der durch eine Kniebiegung mit dem Kühler communicirt, zu destilliren; oder die mit Wasser verdünnten, mit Weinsäure schwach angesäuerten Massen mit Aether auszuschütteln, der wohl Blausäure (und etwas Quecksilbercyanid) aber keinen Ferrocyanwasserstoff aufnimmt. Die äthr. Flüssigkeit wird mit wenig alkohol. Kalilösung versetzt, destillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Weinsäure destillirt.<sup>1)</sup>

§. 73. Würde gelbes oder rothes Blutlangensalz einmal in einem Untersuchungsobjecte vorkommen, so könnte schon ein Theil dieser Salze durch Gegenwart irgend welcher eisenhaltiger Substanzen zersetzt und in blaufärbte Verbindungen übergeführt sein, deren auffällige Färbung die Aufmerksamkeit auf die hier besprochenen Verbindungen lenken muss. Dasselbe gilt von dem Falle, wo Berlinerblau oder Turnbull's Blau als Beimischung eines Untersuchungsobjectes anwesend. Für diese ist beachtenswerth, dass sie bei Digestion mit verdünnter Kalilösung theilweise in lösliche Doppelcyanüre übergehen, welche, nachdem filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt worden, mit Eisenoxydsalzen wiederum blaue Niederschläge liefern. Auch Ferrocyanzink ist in verdünnter Kalilösung löslich. Man braucht auf diese Substanz nur dann Rücksicht zu nehmen, wenn die Untersuchung auf Metalle Gegenwart von Zink bewiesen hatte.

§. 74. Wäre eine Vergiftung mit Cyanzink geschehen, so würde man bei der Untersuchung auf metallische Gifte gleichfalls das Zink finden, ebenso müsste die Untersuchung auf metallische Gifte die Gegenwart des Silbers und Goldes darthun, falls Doppelcyanüre des Kaliums mit diesen Metallen vorlägen. Schwierig ist es, nachzuweisen, dass eine Vergiftung mit Cyankalium ausgeführt worden, oder dass die nach obigem Verfahren gefundene Blausäure in Form von Cyankalium in das Untersuchungsobject gelangt sei. Es sind eben die Kaliumverbindungen meistens constante Bestandtheile solcher Untersuchungsobjecte, wie sie bei gerichtlich chemischen Untersuchungen vorkommen. Wenn sich deshalb auch die stark alkalische Reaction, die dem Cyankalium zukommt, die ätzenden Eigenschaften, deren Wirkung sich mitunter, wo das Gift in einen leeren Magen gelangte, an den Wandungen desselben nachweisen lässt, als Anhaltspunkte benutzen lassen, um die Vermuthung geschehener Vergiftung mit Cyankalium zu begründen; bewiesen kann letztere dadurch nicht werden. Selbst eine quantitative Bestimmung des Kaliumgehaltes, für die das bei Gelegenheit der ätzenden Alkaligifte zu Sagende (§. 532) als Grundlage dienen kann, wird in vielen Fällen nicht alle Zweifel heben, weil bekanntlich schon sehr geringe Mengen von Cyankalium hinreichen, den Tod herbeizuführen.

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. B. 21 (1883) p. 576. Siehe auch Bischoff in den Ber. d. chem. Ges. Jg. 16, p. 1337 (1883).

Vermuthet man im Untersuchungsobjecte Cyanquecksilber, dann kann man versuchen, es durch Auskochen mit Wasser in Lösung zu bringen. Die Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt, wohl aber giebt mit letzterem Quecksilberchlorid einen Niederschlag. Die filtrirte Flüssigkeit kann zur Trockne verdunstet werden, der Rückstand wird beim Erhitzen zu Quecksilber, Cyan und Paracyan zerlegt. Wird das Erhitzen einer kleinen Probe des Rückstandes in einem Glasröhrchen ausgeführt, so würde der charakteristische Cyangeruch wahrgenommen werden.

§. 75. In den unter dem Namen Aqua Amygdalarum und Laurocerasi etc. officinellen Präparaten findet sich Blausäure mit Bittermandelöl verbunden. Bei einem Destillationsversuche würde, falls eine Vergiftung mit diesen Präparaten stattgefunden hätte, auch auf diese Substanz zu achten sein. Nachdem man in den ersten Antheilen des Destillates die dort reichlicher vorhandene Blausäure nachgewiesen, ist es rüthlich, die Destillation noch eine Zeitlang fortzusetzen, um ein Destillat, in dem grössere Mengen Bittermandelöl sind, zu erlangen. Schütteln mit gefällttem Quecksilberoxyd würde aus einem solchen Destillate, falls es noch Blausäure enthält, diese fortnehmen, so dass eine Flüssigkeit, welche nur Blausäure hat, dadurch geruchlos werden müsste, während ein Bittermandelöl haltendes Destillat auch nach dem Schütteln mit Quecksilberoxyd noch den (reinen) Bittermandelölgeruch zeigt. Beim Schütteln mit Aether oder Petroleumäther geht Bittermandelöl aus wässriger in die ätherische Lösung über (vergl. §. 29, §. 46 und §. 60).

§. 76. Bei einer Vergiftung mit Blausäure, Cyankalium, Cyanzink etc. legt man eine Probe des Blausäure haltenden Destillates als Corpus delicti vor. Auch den Niederschlag von Berlinerblau, den man aus dem Destillate gewonnen, kann man beifügen. Sollte man befürchten müssen, dass die im Destillate vorhandene freie Blausäure vor der Gerichtsverhandlung, oder bevor sie den Ort der Superrevision erreicht, zersetzt werde, so würde es vorzuziehen sein, das Destillat mit salpetersaurem Silberoxyd zu fällen und das erhaltene Cyansilber als Corpus delicti einzusenden. Bei Vergiftung mit Cyanquecksilber kann man versuchen, das Gift in Substanz zu gewinnen und vorzulegen.

§. 77. Will man die aus dem Untersuchungsobjecte darstellbare Blausäure quantitativ ermitteln, so wird so verfahren, dass aus einer gewogenen Menge desselben unter Beobachtung der früher erwähnten Cautelen die Blausäure abdestillirt wird. Das Destillat muss über gepulverten Borax rectificirt und aus der so gereinigten Flüssigkeit, nachdem sie durch Salpetersäure angesäuert worden, durch salpetersaures Silberoxyd das Cyan völlig ausgefällt werden. Der Niederschlag muss auf vorher tarirtem Filter abfiltrirt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen, dann bei 110° getrocknet und endlich zwischen tarirten Uhrgläsern gewogen werden. 100 Th. des Niederschlages entsprechen 20,15 Th. wasserfreier Blausäure oder 48,66 Th. Cyankalium, oder 43,68 Th. Cyanzink. Man hat aber zu berücksichtigen,

dass man aus organischen Gemengen durch Destillation niemals alle die Blausäure gewinnen kann, die frei oder in Form von Cyanüren in ihnen vorhanden ist. Ein Theil der Säure wird stets zersetzt.

§. 78. Ueber die hier behandelten Cyanverbindungen mag noch Folgendes gesagt sein.

Die Blausäure riecht eigenthümlich und schmeckt scharf bitter; die Lösungen röthen Lackmus nur schwach. Die wässrigen Verdünnungen der Blausäure, wie sie z. B. in dem Acidum hydrocyanatum vorliegen, zersetzen sich leicht, im Allgemeinen um so leichter, je verdünnter sie sind. Auch die alkoholischen Lösungen sind zur Selbstzersetzung disponirt, wenn auch in geringerem Grade, als die wässrigen. Zusatz sehr geringer Mengen einer Mineralsäure (Schwefelsäure) erhöht die Beständigkeit der wässrigen Solutionen.

Cyankalium wird jetzt in bedeutenden Mengen bei der galvanischen Vergoldung, sowie zu photographischen Zwecken benutzt, was eine Erklärung dafür gewährt, dass in den letzten Jahren Vergiftungen mit diesem Präparate häufiger vorgekommen.

Das reine Cyankalium ist farblos, krystallinisch; in Wasser fast in jedem Verhältniss löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch; sie entwickeln beim Stehen an der Luft den Geruch nach Blausäure und zersetzen sich freiwillig um so leichter, je verdünnter sie sind. Ist es völlig wasserfrei, so kann es in indifferenten Atmosphäre ohne Nachtheil zum Glühen erhitzt werden. Erst bei Weissglühhitze verflüchtigt es sich (Auftreten von Cyankalium unter den Producten der Hochöfen). Das namentlich zu technischen Zwecken bestimmte, nach der Liebig'schen Methode dargestellte Salz enthält stets cyansaures Kali.) Eine Lösung von Cyankalium in Wasser muss die in §. 70 beschriebenen Reactionen der Blausäure geben, ausserdem selbstverständlich die den Kaliumsalzen zukommenden.

Cyanzink ist weiss, sehr schwer löslich in Wasser, löslich in überschüssigem Cyankalium; das in verdünnter Schwefelsäure gelöste Salz muss, nachdem die Lösung durch Erwärmen von aller Blausäure befreit ist, die dem Zink zukommenden Reactionen zeigen.

Cyanquecksilber krystallisirt in quadratischen Prismen. Es löst sich in 8 Theilen kalten Wassers, leichter in kochendem. Durch Aether kann man es allmählig aus Wasserlösungen ausschütteln. Durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff wird es leicht zerlegt, während es die Einwirkung verdünnter Schwefel- und Salpetersäure ohne Zersetzung erträgt.

Cyansilber-Cyankalium ist farblos krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Mit Salzsäure versetzt, entwickelt es Blausäure, indem Chlorsilber fällt.

Goldcyanür-Cyankalium ist farblos, in Wasser löslich.

Goldcyanid-Cyankalium ist gelb, leicht löslich.

Kaliumeisencyanür krystallisirt in gelblichen Quadratoctaedern mit 3 Mol. Krystallwasser. Es löst sich in 2 Theilen siedenden Wassers und 4 Theilen kalten Wassers. Bei Glühhitze zerfällt es in Kohlenstoffeisen und Cyankalium. Mit Salzsäure und Aether versetzt, giebt es weissen krystallinischen Niederschlag von Ferrocyanwasserstoffsäure, der an der Luft bald blau wird. Eine wässrige Lösung von gelbem Blutlaugensalz giebt mit Eisenoxidsalzen blauen Niederschlag (Berlinerblau), der in verdünnten Säuren unlöslich, in Alkalien, auch in einer Lösung von Oxalsäure, sowie in saurem weinsaurem Ammoniak löslich ist, und zwar mit Alkalien farblose, mit Oxalsäure blaue, mit weinsaurem Ammoniak violette Lösung giebt. Mit einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd giebt gelbes Blutlaugensalz schönen rothbraunen Niederschlag, mit Kupfervitriolsolution ebenfalls roth-braunen Niederschlag, mit ammoniakalischer Lösung von Kupfervitriol gelben krystallinischen Niederschlag.

Will man Blutlaugensalz auf eine Beimengung von Cyankalium prüfen, so muss man das gepulverte Salz mit starkem Alkohol extrahiren. Cyankalium

<sup>1)</sup> Cyanate sind übrigens nach Rabuteau als unschädlich zu betrachten.

geht in Lösung, der Verdunstungsrückstand dieser Lösung muss die Reactionen des Cyankaliums zeigen. Auch die in §. 70, 3a beschriebene Reaction mit Pikrinsäure kann, da sie vom Kaliumeisencyanür nicht getheilt wird (Jacquemin), benutzt werden um die Beimengung von Cyankalium zu erkennen.

Das Berlinerblau ist, wie schon oben beschrieben, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlöslich, in den Solutionen der Oxalsäure und des weinsauren Ammoniak's löslich. Die Löslichkeit in Oxalsäure wird bei Herstellung von blauer Tinte verwerthet. Eine solche Tinte würde wegen ihres Gehaltes an Oxalsäure giftig wirken. Berlinerblau besitzt intensiv blaue Farbe.

Das Ferrocyanzink ist weiss, amorph, in Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich. Auch diese Verbindung giebt mit verdünnten Mineralsäuren (und Weinsäure) in der Kälte keine Blausäure, wohl aber bei Siedetemperatur.

Kaliumeisencyanid krystallisirt in dunkelrothen Krystallen. Es löst sich in 2,5 Theilen Wassers von 16° und 1,3 Theilen siedenden Wassers; in Alkohol ist es unlöslich. Salzsäure und Aether scheiden die braune, krystallinische, sehr leicht zersetzliche Ferridecyanwasserstoffsäure ab. Viele Salze der schweren Metalle geben mit rothem Blutlaugensalz in Wasser unlösliche Niederschläge; Eisenoxydsalze fällen blauen, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag (Turnbull's Blau). Es wird im Körper zu gelbem Blutlaugensalz reducirt und in dieser Form ausgeführt.

Nitroprussidnatrium, welches mitunter als Reagens angewendet wird, krystallisirt in rubinrothen Krystallen, ist in 2,5 Theilen kalten Wassers löslich. Die Lösung wird durch Kupferoxydsalze graugrün gefärbt, durch Zinkoxydsalze blassroth, durch Eisenoxydsalze lachsfarben, durch Eisenoxydsalze nicht gefärbt. Lösliche Sulfurete (Schwefelammonium) färben sie vorübergehend schön blauviolett. Die Wirkungen dieser Verbindung sind noch nicht genügend geprüft und Vergiftung mit denselben nicht beobachtet worden.

§. 79. Ueber die Wirkungen des Rhodankaliums sind wir trotz der Arbeiten Bernard's, Pelikan's, Setschenow's u. A. immer noch nicht genügend unterrichtet. Behauptet wird, dass bei Injectionen in's Blut nur die Wirkung des Kaliums in Betracht komme. Dass eine Vergiftung bei Menschen bereits beobachtet worden, ist unwahrscheinlich. In der Deutung eines von Taylor citirten Falles stimme ich Husemann,<sup>1)</sup> der denselben für Vergiftung mit gasförmiger Blausäure erklärt, bei.

Eine nicht tödtlich endende Vergiftung mit Quecksilberrhodanür ist zur Beobachtung gekommen. Die Symptome derselben entsprechen denjenigen, wie sie bei Intoxication mit starkwirkenden Quecksilberpräparaten (Sublimat etc.) beobachtet werden, so dass als der wesentliche Bestandtheil dieser Verbindung das Quecksilber aufgefasst werden darf. Es ist bekanntlich die bezeichnete Rhodanverbindung als Bestandtheil eines sehr gefährlichen Spielzeuges (Pharaoschlangen) in die Hände des Publikums gelangt. In den beim Abbrennen dieser Pharaoschlangen sich entwickelnden Dämpfen ist als hauptsächlich schädlicher Bestandtheil ebenfalls das Quecksilber zu bezeichnen.

§. 80. Käme einmal ein Fall zur Untersuchung, in dem Vergiftung mit Rhodankalium oder einer anderen löslichen Rhodanverbindung vermuthet wird, so würde man wohl am besten das Object mit Wasser ausziehen, den colorirten Auszug mit Salzsäure ansäuern und mit Eisenchloridlösung versetzen. Es müsste nun die so charak-

<sup>1)</sup> A. a. O. p. 227.

teristische blutrothe Färbung des Rhodaneisens eintreten. Rhodanquecksilber braucht nur berücksichtigt zu werden, falls man vorher schon Quecksilber aufgefunden.

§. 81. Das reine Rhodankalium ist farblos, krystallinisch, in kaltem Wasser, auch in siedendem Alkohol leicht löslich. Nach dem Schmelzen in der Wärme wird es mit steigender Hitze braun, grün, endlich indigblau, beim Erkalten wieder farblos.

Das Rhodanammonium, welches in der Photographie benutzt wird, ist ebenfalls farblos, es krystallisirt in säulenförmigen Krystallen. In Wasser und Alkohol löst es sich leicht.

Das Quecksilberrhodanür ist farblos krystallinisch. In kaltem Wasser löst es sich sehr schwer, leichter in kochendem; aus letzterer Lösung krystallisirt es beim Erkalten. In den Lösungen von Rhodankalium und Rhodanammonium ist es leicht löslich. Trocken erhitzt, verbrennt es unter äusserst starkem Aufblähen.

§. 82. Das Rhodanallyl (ätherische Senföl) könnte hier ebenfalls noch genannt werden, wenn dasselbe auch bisher noch nicht zu Vergiftungen bei Menschen Anlass gegeben. Bei Versuchen, die Mitscherlich an Kaninchen angestellt hat, waren grössere Mengen dieser Substanz nothwendig, um tödtliche Vergiftungen zu veranlassen. Im Falle derartiger Vergiftung wird man am Athem, auch an etwa gelassenem Harn, den charakteristischen Geruch des Oeles erwarten dürfen. Auch nach dem Tode wird Magen- und Darminhalt denselben sicherlich darbieten, und daraus dürfte zunächst schon auf diesen Stoff geschlossen werden. Mitscherlich fand bei Kaninchen, die mit Senföl vergiftet worden, Magen und Darm wenig entzündet, aber mit milchweisser Schicht abgestossenen Epithels überkleidet; Nieren und Blase waren nicht entzündet. Doch ist zu bemerken, dass hier der Tod schon nach kurzer Zeit erfolgte. Vielleicht, dass erst bei langsamem Verlaufe die Entzündungserscheinungen schärfer ausgeprägt auftreten. Wie beim Cantuaridin, so behalten auch bei einer Vergiftung mit Senföl die Muskeln noch längere Zeit ihre Reizbarkeit.

§. 83. Das Senföl würde durch Destillation unter Beobachtung der bei den ätherischen Oelen besprochenen Cautelen (§. 28 u. §. 46) aus dem Objecte der Untersuchung abzuscheiden sein. Dem mit übergegangenem Wasser entzieht man dasselbe durch Aether.

§. 84. Es ist farblos, bräunt sich aber allmählig an der Luft. In Wasser sinkt es unter. Alkohol und Aether lösen es. Es siedet bei 148°, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell. Der eigenthümlich riechende Dampf reizt stark zu Thränen und erregt Niesen. Das Oel auf die Haut gebracht, zieht Blasen. Kalilauge zersetzt zu Sinapolin, Schwefelmetall und kohlen saurem Kali.

#### c. Giftige Gase und dergl.

§. 85. Salzsäure, Essigsäure und Ameisensäure werden nur zum geringen Theile durch die Destillationsprobe abgeschieden, vorausgesetzt, dass man das Object schonen will, um es noch zur Untersuchung auf Alkaloide etc. zu gebrauchen. Da nun diese Säuren leicht mit den schwer oder nicht flüchtigen durch Extraction gewonnen werden können und manches über die Säuren überhaupt zu Erwäh-

nende auch für sie passt, wollen wir ihre Besprechung auf den letzten Hauptabschnitt verschieben. Es sollen aber hier noch einige Substanzen vorgeführt werden, welche wie Flusssäure, Stickoxyd, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure uns stets oder meistens nur als durch besondere Localumstände bedingte Beimengungen zur atmosphärischen Luft interessieren.

#### Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure) und Fluorsilicium.

§. 86. Mit ersterer, äusserst corrodirenden Substanz, die bekanntlich zum Anätzen des Glases benutzt wird, sind einige Vergiftungen vorgekommen, bisher meistens nur durch unvorsichtige Inhalationen ihrer Dämpfe. Wenn sie hier durch die stark irritirende Wirkung auf die Schleimhäute selbst den Tod herbeiführen kann, so wird doch der chemische Nachweis der geschehenen Vergiftung an den betreffenden Stellen unmöglich sein, namentlich weil ein Mittel, um geringe Mengen von Flusssäure bei gleichzeitiger Gegenwart fremder Stoffe nachzuweisen, fehlt. Ein Fall, bei welchem sie in Lösung innerlich genommen worden, ist von King in „The Lancet“ Jg. 1873, 8. Febr., publicirt worden, bei dem aber von einem chemischen Nachweis des Giftes in den Leichentheilen nicht gesprochen wird. Sollte einmal die wässrige Lösung dem Chemiker vorgelegt werden, so wird er diese schon daran erkennen können, dass dieselbe, selbst wenn sie ziemlich verdünnt ist, Glas ätzt.

§. 87. Der Dampf des Fluorsiliciums und die concentrirte wässrige Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure könnten ebenfalls einmal zu Vergiftungen Anlass bieten. Beide dürften dort, wo sie in concentrirtem Zustande wirken, ähnliche Symptome veranlassen, wie Schwefelsäure. Das für gewöhnlich farblos gasförmige Fluorsilicium bildet an der Luft Nebel. Es zerfällt mit Wasser zu stark sauer reagirender Kieselfluorwasserstoffsäure und sich abscheidender gelatinöser Kieselsäure. Die wässrige Lösung der Kieselfluorwasserstoffsäure ist durch den gallertartigen Niederschlag, den sie in den Lösungen von Kaliumsalzen und den farblos krystallinischen Niederschlag, den sie in Baryumsalzlösungen hervorbringt, charakterisirt.

#### Stickoxyd,

§. 88. und die durch Oxydation desselben an der Luft entstehende Untersalpetersäure haben ebenfalls, unvorsichtig eingeathmet, Anlass zu Vergiftungen, selbst mit letalem Ausgang, gegeben. Die bisher vorgekommenen Fälle sind wenig genügend beschrieben. Auch hier handelt es sich vorzugsweise zunächst um Wirkungen auf die Respiurationsorgane: Husten, Stickenfälle mit und ohne Auswurf. Letzterer ist mitunter von gelber Farbe beobachtet; vielleicht, dass man in ihm bei chemischer Untersuchung eine Oxydationsstufe des Stickstoffs darthun könnte. Die gelben Faeces, die in einzelnen Fällen bei der-

artigen Intoxicationen beobachtet worden sind, werden wohl dadurch gedeutet werden können, dass man eine Leberaffection voraussetzt.

Bei Thieren, welche Belky (a. a. O.) Stickoxyd einathmen liess, fand er, dass das Oxyhaemoglobin im Blute rasch reducirt werde, aber die Fähigkeit Sauerstoff aufzunehmen nicht verliere, dass sich also keine Stickoxydverbindung des Haemoglobins, welche die Sauerstoffaufnahme hemme, bilde. Humphry fand das mit Stickoxyd behandelte Blut purpurroth, Wintschgau behauptet, dass es seinen Dichroismus verliere. Das ist in der That beim extravasculär mit Stickoxyd behandelten Blute so, wird aber zum Nachweis der Vergiftung, bei welcher das giftige Gas intravasculär wirkte, nicht verwendbar sein.

Das Stickoxyd ist an sich farblos; wenn es an die Luft kommt, wird es sogleich roth, weil es sich in Untersalpetersäure umwandelt. Letztere ist irrespirabel, sie röthet feuchtes Lackmus- und bläuet Jodkaliumkleisterpapier.

Den genannten Körpern ähnlich würden die Chloruntersalpetersäure und verwandte Verbindungen wirken, die sich bei Behandlung von oxydirbaren Stoffen mit Königswasser entwickeln.

Stickoxydul verursacht nach Belky Asphyxie, weil es den Sauerstoff nicht ersetzen kann. Es scheint im Körper nicht zerlegt zu werden, wirke also wie Stickstoff und andere indifferente Gase bei der Athmung.

#### Kohlensäure und Kohlenoxyd.

§. 89. Diese beiden, für gewöhnlich gasförmigen Substanzen bewirken nur dort ernsthafte Intoxicationen, wo sie in einer gewissen Menge eingeathmet werden. In Bezug auf die Symptome derartiger Vergiftungen verweise ich auf Eulenberg's „Die Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen“ und die neueren Handbücher der Toxicologie. Wir haben hier folgende Fragen zu erörtern:

1. Lässt sich bei Vergiftungen mit Kohlensäure und Kohlenoxyd das Gift nach dem Tode im Körper darthun?

2. Wie kann in einem Luftgemenge Gehalt solcher Quantitäten von diesen beiden Substanzen, dass dieselben nachtheilige Wirkungen ausüben, nachgewiesen werden?

Wir wollen diese Fragen zunächst für die Kohlensäure erörtern.

§. 90. Kohlensäure kommt in geringen Mengen bekanntlich als normaler Bestandtheil der atmosphärischen Luft vor. Die Menge, in welcher sie sich in dieser findet, beträgt gegen 0,03 Volumprocent. Reichlichere Mengen von Kohlensäure finden sich in solchen Localitäten, in denen sie bei mangelhafter Luftcirculation, sei es durch den thierischen oder pflanzlichen Stoffwechsel (Keimen des Getreides — Malzfabrication etc.), sei es durch Gährungsprocesse, durch Verbrennung organischer Stoffe (Kohlendunst, bei dem aber auch die Beimengung von Kohlenoxyd und Cyan zu beachten ist), durch vulcanische Thätigkeit (Hundsgrotte etc.), oder durch Abdunstung aus damit beladenen Wässern (Säuerlinge — Kohlensäuregehalt in Brunnenschachten etc.)

frei wird. Die Menge der Kohlensäure, welche sich in einem Raume ansammeln kann, ist davon abhängig, wie weit ein Wechsel der Luft möglich ist. In schlecht ventilirten Schulen etc. hat Pettenkofer den Kohlensäuregehalt auf  $0,72\%$  steigen sehen: in Kasernen will man sogar Steigerung bis  $1\%$  gefunden haben. In völlig abgeschlossenen Räumen beobachtete man, dass durch den Athmungsprocess der Gehalt an Kohlensäure bis zu  $10\%$  gesteigert werden könne. In Räumen, in denen organische Stoffe verbrennen, wird sich die Kohlensäure bis zu  $10-12\%$  anhäufen können. Ueber diesen Gehalt hinaus ist das Weiterbrennen wegen Sauerstoffmangels gehindert. Bekanntlich senkt man, um sich zu überzeugen, ob in Gruben, Brunnenschächten etc. die Luft kohlensäurereich ist, eine brennende Kerze in dieselben. Man kann annehmen, dass, falls letztere erlischt, der Gehalt von  $10-12\%$  Kohlensäure erreicht worden.

Es wird behauptet, dass eine Beimengung von  $1\%$  Kohlensäure zur atmosphärischen Luft beim Menschen bereits Unbehagen bewirkt und dass durch längeres Einathmen einer solchen Luft chronische Vergiftungen stattfinden. Als äusserste Grenze, bis zu der das Leben eines Menschen noch nicht sogleich gefährdet wird, können wir wohl mit Liebig einen Kohlensäuregehalt von  $10\%$  bezeichnen.<sup>1)</sup> Der Nachtheil eines kohlensäurereichen Luftgemenges besteht darin, dass mit demselben nicht allein dem für gewöhnlich nicht mit Kohlensäure gesättigten Blute beträchtliche Mengen von dieser Substanz zugeführt werden, sondern dass auch die Abgabe der im Blute gebildeten Kohlensäure gehindert ist. Es wird in einer solchen Atmosphäre demnach mehr oder minder schnell eine Ueberladung des Blutes mit Kohlensäure statthaben, die für den Organismus schädlich ist, insofern, als die Kohlensäure unter diesen Umständen eine Narkose hervorzubringen vermag und als sie (Bernard u. A.) einen Uebertritt der zur Fortsetzung der Verbrennungsprocesse nöthigen Sauerstoffmenge hindert. Brouardel und Loye zeigten ausserdem, dass längeres Durchleiten von Kohlensäure durch Blut die respiratorische Capacität desselben verringert. Die Gesamtmenge der im Blute von Menschen unter normalen Bedingungen vorkommenden Kohlensäure beträgt gegen  $30 \text{ Vol.}\%$ .

§. 91. Der Gerichtschemiker würde den Beweis liefern können, dass im Blute einer an acuter Kohlensäurevergiftung verschiedenen Person der angegebene Procentgehalt an Kohlensäure bedeutend überschritten ist; aber das wird überhaupt bei der Mehrzahl der Todesarten so sein. Ich halte aus diesen Gründen die Bestimmung der im Blute vorhandenen Kohlensäure bei vermutheter Vergiftung mit diesem Agens für überflüssig.

Auch die anderweitigen Veränderungen, welche das Blut, oder vielmehr gewisse Bestandtheile desselben, bei Intoxicationen mit Kohlen-

<sup>1)</sup> Vergl. übrigens Friedländer und Herter in der Ztschr. f. phys. Chem. B. 2, p. 29 (1878).

säure erfahren, sind nicht so charakteristisch, dass sie unzweifelhaft die geschene Vergiftung darthun könnten. Es gilt dies namentlich von den Veränderungen des Haemoglobins, welche eine eigenthümliche, dem Roth des Klatschrosensyrups nicht unähnliche Färbung des Blutes bedingen.<sup>1)</sup>

§. 92. Die Lösungen der Kohlensäure färben blaues Lackmuspapier vorübergehend röthlich. Kohlensäure, in Alkalilauge oder durch Kalk- oder Barytwasser geleitet, wird von denselben absorbiert. Die weissen Niederschläge, welche in den beiden letztgenannten Flüssigkeiten beim Schütteln mit kohlensäurehaltiger Luft entstehen, können zur qualitativen Nachweisung der Säure dienen. Doch muss Kalkwasser etc. im Ueberschusse angewendet werden. Auch die löslichen Salze der Kohlensäure veranlassen in Kalk- und Barytwasser weisse Niederschläge.

§. 93. Will man mit einer verdächtigen Luftmenge einen vorläufigen Versuch auf grössere Mengen Kohlensäure (mindestens 15—20<sup>o</sup>/<sub>o</sub>) anstellen, so kann man einen graduirten Glaszylinder mit der betreffenden Luftart füllen, dann, nachdem die Oeffnung desselben durch Quecksilber gesperrt worden, mittelst einer gebogenen Pipette einige CC. Kalilauge (1 : 2) in dem Cylinder aufsteigen lassen und nach etwa einviertelstündigem Aufbewahren, nachdem man häufiger vorsichtig die Flüssigkeit im Cylinder geschüttelt hat, die Volumabnahme des Luftgemisches, welche annähernd der absorbierten Kohlensäure entspricht, ablesen.<sup>2)</sup>

Die Kohlensäure kann in Luftgemischen eudiometrisch bestimmt werden. Es wird in einem über Quecksilber abgesperrten Quantum der zu untersuchenden Luft nach vorheriger Beseitigung der Feuchtigkeit durch Chlorcalcium die Kohlensäure durch Aetzkali absorbiert und ihre Menge nach Anbringung der für Barometerstand und Temperatur nöthigen Correctur aus der Volumabnahme berechnet. Diesen Weg wird man augenblicklich namentlich dann mit Vortheil einschlagen, wenn die kohlensäurereichen Luftgemische solcher Localitäten, die für den Experimentator nicht oder schwer zugänglich sind (Erdgruben, Kellerräume etc.) untersucht werden sollen. Ich verweise in Betreff der Einzelheiten dieser Methode, namentlich auch der Anleitung zum Einsammeln des betreffenden Luftgemisches auf die „gasometrischen Methoden“ Bunsens.<sup>3)</sup>

Pettenkofer hat ein Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft bewohnter Räume gegeben, welches wegen der Leichtigkeit der Ausführung und wegen der Leichtigkeit, mit der die dazu nöthigen Apparate zu beschaffen sind, häufig benutzt wird.

Pettenkofer lässt eine trockene Flasche von bekannter Capacität (etwa 5—6 Liter) mit dem zu untersuchenden Luftgemische füllen und später die Kohlensäure durch Schütteln mit einem genau gemessenen Volum Barytwasser von bekannter Concentration fortnehmen. Durch

<sup>1)</sup> Vergl. Heidenheim im Arch. f. physiol. Heilkunde, Bd. I, p. 250.

<sup>2)</sup> Ich habe hier solche Gemenge, in denen nicht zugleich noch andere Substanzen sind, welche durch die zu bezeichneten Absorptionsmittel gebunden werden (Schwefelwasserstoff, Chlor etc.) im Auge.

<sup>3)</sup> Braunschweig, Vieweg zweite Aufl.

Rücktitriren des ungesättigt gebliebenen Aetzbaryts mittelst Oxalsäure findet man die Menge von Kohlensäure, welche in der in Untersuchung gezogenen Luft vorhanden gewesen. Das Füllen der Flasche mit dem fraglichen Luftgemenge geschieht so, dass man an Ort und Stelle längere Zeit (mindestens 5 Minuten) mittelst eines Blasebalges, dessen Spitze durch ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr verlängert ist, Luft in dieselbe bläst, oder besser, dass man mittelst eines Aspirators eine Menge, welche dem 30fachen der in die Flasche gehenden Luftmenge entspricht, durch dieselbe saugt. Wenn man sicher ist, dass alle vorher vorhanden gewesene Luft durch das zu untersuchende Luftgemenge deplacirt worden, bringt man, je nachdem man mehr oder weniger Kohlensäure erwarten kann, 15—50 CC. der titrirten Barytlösung in die Flasche, verschliesst durch fest aufgebundene Kautschukplatten und schüttelt ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. Es wird dann in einem gemessenen Volum des durch Abstehen geklärten Barytwassers der noch vorhandene Aetzbaryt bestimmt. Die zu diesem Zwecke angewendete Barytlösung darf nicht zu concentrirt sein. Man stellt sie in der Regel so, dass je 1 CC. derselben einem CC. der Normaloxalsäurelösung correspondirt. Letztere enthält im Liter 2,8636 Gramm reine Oxalsäure, jeder CC. entspricht dann 1 Milligr. Kohlensäure. Hätte man also z. B. bei einem Versuche 15 CC. Barytlösung in die 5 Liter fassende Flasche gebracht, hätte man dann zum Rücktitriren von 10 CC. des wieder geklärten Barytwassers 2 CC. der Oxalsäurelösung, d. h. für die ganze Menge des ersteren 3 CC. verbraucht, so würde die in der Flasche gewesene Kohlensäure 12 CC. der Oxalsäurelösung entsprechen, d. h. die Flasche oder die 5 Liter in ihr gewesener Luft hätten 12 Milligr. Kohlensäure enthalten. Als Indicator beim Titriren der Barytlösung diene anfangs Curcumapapier, auf das man nach jedesmaligen Zusatz von Oxalsäurelösung einen Tropfen der Flüssigkeit brachte. Man liess so lange von der Säurezutreten, bis ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit an der betroffenen Stelle des Papiers keinen bräunlichen Rand mehr entstehen liess.<sup>1)</sup> Später versetzte man die Barytlösung direct mit

<sup>1)</sup> Das Curcumapapier wird aus schwedischem Filtrirpapier mit Curcumatinctur dargestellt. Letztere muss mit säurefreiem Weingeist bereitet sein. — Die Oxalsäurelösung wird in kleinen Flaschen (von etwa 100 CC. Capacität) und im Dunkeln aufbewahrt; im Lichte zersetzen sich verdünnte Oxalsäurelösungen ziemlich schnell, es muss desshalb das Titre sehr oft controlirt werden. Das Barytwasser, dessen Titre nach der Oxalsäurelösung gestellt wird, muss aus möglichst reinem Aetzbaryt, der namentlich keine Spur Aetzkali oder Aetznatron enthalten darf, hergestellt werden. 1 Liter der Barytlösung enthält annähernd 7 Gramm Barythydrat. Für kohlenstoffreiche Gemenge kann man eine etwas concentrirtere Lösung anwenden, so dass 30 CC. derselben 90 Milligr. Kohlensäure correspondiren. Die Barytlösungen bewahrt man in Flaschen auf, aus denen sie mit Saugpipetten aus einem Heberrohre mit Quetschhahn abgezogen werden können, während die eintretende Luft durch mit Kalilauge befeuchteten Bimsstein streicht. Alle Kautschukgegenstände, die während des Versuches mit Baryt in Berührung kommen, müssen von Schwefel befreit und auf das Sorgfältigste gewaschen sein.

einigen Tropfen alkoholischer Lösung von rosolsaurem Kali oder — noch besser — von Phenolphtaleïn und erkannte den Eintritt der Acidität an dem Verschwinden der rothen resp. violetten Färbung. Bei Verwerthung dieses Resultates muss natürlich die Temperatur und der Barometerstand, welche während des Versuches herrschten, berücksichtigt werden. Anstatt des Barytwassers benutzt Ballo eine titrirte Mischung von Natronlauge mit Chlorbaryum, die auf  $\frac{1}{10}$  Normaloxalsäure eingestellt ist (Indicator Phenolphtaleïn). Ueber eine Probe, bei welcher Kalkwasser und Phenolphtaleïn in Anwendung kommen, siehe Blockmann in der Ztschr. f. anal. Chem. B. 23 p. 323 (1884). Vergl. auch ib. B. 26 (1887) p. 592 u. Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1887 p. 2129.

§. 94. Kohlenoxyd ist eines der wichtigsten Produkte der unvollständigen Verbrennung der Kohle oder des in organischen Substanzen vorhandenen Kohlenstoffes (Bestandtheil des sogenannten Kohlendunstes), der Hochofengase und der bei anderen metallurgischen Processen sich entwickelnden Gasarten, des Leuchtgases<sup>1)</sup>, Wassergases etc.

Auch das Kohlenoxyd muss als ein Gift bezeichnet werden, welches besonders leicht von den Lungen aus in den Körper aufgenommen wird und vom Blute aus wirkt. Thatsache ist, dass die Blutkörperchen Kohlenoxyd zu binden vermögen und dass Kohlenoxyd aus dem Blute ein dem seinigen gleiches Volum Sauerstoff freimacht.<sup>2)</sup> Wenn demnach als eine der Todesursachen bei Kohlenoxydvergiftung die Entsauerstoffung des Blutes bezeichnet werden muss, so kann die damit zusammenhängende Störung in der Verbrennung dennoch nicht als alleinige Todesursache aufgefasst werden (vergl. hierüber Klebs a. a. O.). Wenigstens ein Theil des Kohlenoxydes hält sich in Blute damit vergifteter Thiere mehrere Tage.

§. 95. Beim Durchleiten von Sauerstoff oder atmosphärischer Luft durch Blut will Eulenberg einen (jedenfalls nur kleinen) Theil des Kohlenoxydes wieder in Freiheit setzen. Als er das Gas längere Zeit durch eine verdünnte Lösung von Palladiumchlorür geleitet hatte, hatte sich in dieser ein reichlich sammetartig schwarzer Niederschlag gebildet, wie er beim Durchleiten von Kohlenoxyd durch Palladiumlösung auch sonst entsteht. Kühne<sup>3)</sup> bestritt diese Angabe Eulenberg's. Jedenfalls war dieselbe mit der bereits früher bekannt gewordenen Fähigkeit des Kohlenoxydes, gerade Sauerstoff aus dem Blute zu

<sup>1)</sup> Ueber Vergiftung mit Leuchtgas siehe die gleichlautende Monographie Kirchhofer's. Herisau 1864. Wirkung von CO, Methan, Acetan siehe Lüssen im Jahresh. f. Ph. Jg. 1886. p. 433. Ibid. über Wassergas.

<sup>2)</sup> Ueber das Verhalten des Kohlenoxydes gegen Blut ist einzusehen Claude Bernard „Leçons sur les effets des subst. toxiques etc.“ Paris 1857. p. 174; ferner Lothar Meyer in Henle und Pfeufer's Zeitschrift für rat. Med. 1858, und Nawrocki in Fresenius Zeitschr. f. anal. Ch., Bd. I, p. 117. — Ueber die Symptome der Kohlenoxydvergiftung. vide Klebs im Arch. f. path. Anat., Bd. 32. p. 451 und Lelorrain in der Gaz. méd. de Strasbourg. Jg. 1868. Nr. 2.

<sup>3)</sup> Vergl. Arch. f. path. Anat., Bd. 34, p. 244; auch die Erwiderung Eulenberg's in d. Berliner klin. Wochenschr., 1866. No. 22.

deplaciren, kaum zu vereinigen, falls man nicht eine Massenwirkung annehmen wollte. Die Frage macht namentlich auch deshalb Schwierigkeiten, weil nicht gelehnet werden kann, dass wir in der Luft unserer Wohnräume bei den gewöhnlich noch angewendeten Heizvorrichtungen häufig mit kleinen Mengen von Kohlenoxyd zu thun haben, durch welche wir nicht weiter belästigt werden. Jedenfalls schliesst diese Erfahrung die Anschauung, Kohlenoxyd könne auf das Blut cumulativ wirken, bis zu einer gewissen Grenze aus. Nach Versuchen, welche Vogel<sup>1)</sup> angestellt hat, gewinnt man den Eindruck, dass für die Schädlichkeit einer Luftmischung mit Kohlenoxyd das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Kohlenoxyd maassgebend ist, derart, dass eine gewisse Menge Sauerstoff den Uebergang von Kohlenoxyd ins Blut hindert. Vogel glaubt, dass ein Gehalt der Luft von 2,5 pro mille Kohlenoxyd als Grenze der giftigen Wirkung anzusehen sei. Gruber<sup>2)</sup> erwartet die Giftigkeit eines Luftgemisches bei einem Gehalt von 0,2, sicher bei 0,5 pro mille. Hempel ebenso bei 0,5 pro mille. Von Mischungen mit 1 procent. Kohlenoxyd behauptet man, dass sie schnell tödtlich auf Menschen wirken.

Das Blut mit Kohlenoxyd Vergifteter zeichnet sich durch hellrothe, mitunter fast rosa Farbe aus.<sup>3)</sup> Am Schaume des mit Kohlenoxyd behandelten Ochsenblutes beobachtete Hoppe-Seyler einen violetten, Eulenberg einen mehr zinnoberrothen Farbenton. Das Kohlenoxydblut soll länger seine rothe Farbe bewahren, als das Blut mit Blausäure Vergifteter, welches sonst allerdings dem ersteren nicht unähnlich ist. Stark verdünntes Kohlenoxydblut zeigt, im Spectralapparate untersucht, 2 Absorptionsstreifen, welche fast genau denjenigen des sauerstoffhaltigen Blutes entsprechen. Auf Zusatz von ein Paar Tropfen Schwefelammonium schwinden, da die rothe Färbung sich nicht wie bei normalem Blut in violette umwandelt, diese Streifen selbst innerhalb einiger Tage nicht<sup>4)</sup>, während gewöhnliches Blut schon nach einigen Minuten nur noch einen Streifen, den des reducirten Haemoglobins, erkennen lässt. Die Lage dieser Streifen geht aus Folgendem hervor. Die Scala des Spectroskops ward bei einem von Hoppe-Seyler beschriebenen Versuche so eingestellt, dass Linie C des Sonnenspectrums mit 61, D mit 80, E mit 106, b mit 111, F mit 130,5, G ungefähr mit 170—180 zusammenfielen. Lufthaltiges Blut, mit Wasser verdünnt, zeigte einen Absorptionsstreif von 81—87 gehend, einen zweiten von 91—106. Das Spectrum war sichtbar bis

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., Jg. 10, p. 792 u. Jg. 11, p. 235 (1877 u. 1878).

<sup>2)</sup> Sitz. Ber. der math. Kl. der Wiener Acad. d. W., Jg. 1881, p. 203.

<sup>3)</sup> Ch. Ctbl. Jg. 1 (N. F.) p. 263, ferner Hünefeld „Blutproben vor Gericht und das Kohlenoxydblut“, Leipzig, Veit & Co. 1875 und Veltkamp „Ueber Ausmittel. des Kohlenoxydes im Blute“, Diss. Greifswald 1874.

<sup>4)</sup> Vergl. Zeitsch. f. anal. Chem., Jahrg. 3, p. 432 u. 439, sowie die früheren Mitth. Hoppe's über das Verhalten des Blutfarbstoffes in Virchow's Arch. für path. Anat., Bd. 23 u. 29, desgl. Stockes im Phil. Mag. 1864, p. 391 und namentlich Jäderholm im Nord. med. Arch. Jg. 1874.

148. Nach Zusatz von Schwefelammonium oder Zinnoxidullösungen, war der Absorptionsstreif von 82—97 vorhanden und Schattirung von 77—82, sowie von 97—99. Das Spectrum war hell bis gegen 155. Kohlenoxydblut zeigte die Streifen von 82—90 und von 95—106. Es war hell bis 160. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht war bei allen Versuchen gleich 1 Cm. Auch in Methaemoglobin wird Kohlenoxydhaemoglobin viel schwerer als Oxyhaemoglobin umgewandelt, deshalb bleibt verdünntes Kohlenoxydblut auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Chamaeleonlösung (0,025  $\frac{0}{10}$  nach Anrep) auch nach 20 Minuten noch roth. Desgleichen erfolgt die Umwandlung des Kohlenoxydhaemoglobins in Sulfmethaemoglobin durch Schwefelwasserstoffwasser (cc. 10 CC. auf 2 Tropfen Blut), sehr langsam. Auch hier bleibt die Mischung roth, während normales Blut mit Schwefelwasserstoff in wenigen Minuten grünlich wird. Nach Eulenberg bleibt das optische Verhalten des Kohlenoxydblutes nachweisbar, auch wenn dieses ausgetrocknet und später (nach Wochen) wieder aufgeweicht wird. Jäderholm bestätigt dies und constatirt, dass, wenn man Blut zum Zweck der Spectraluntersuchung aufbewahren will, man gl. Vol. kaltgesättigter Boraxlösung hinzusetzen muss. Ein solches Gemisch hat man sogar zehn Jahre, ohne dass es seine Spectralreaction eingebüsst hätte, aufbewahrt. Ueber die Empfindlichkeit der spectrosk. Probe hat Veltkamp geschrieben. 1 Vol. Kohlenoxydblut und 10 Vol. normalen Blutes werden als äusserste Verdünnung angegeben, in welcher die Reaction erkennbar ist. Die Natronprobe ist ebenso empfindlich, desgl. die Preyer'sche Probe mit Cyankalium, letztere beiden sind aber mitunter weniger sicher. Als Reductionsintitel bei der spectr. Probe empfiehlt Stocke eine 5procentige Lösung von Zinnchlorür, die man mit Weinsäure und dann mit soviel Ammoniak versetzt, dass wieder neutrale Reaction eintritt. Ich habe häufig im Blute Vergifteter die Kohlenoxydreaction selbst nach mehrtägigem Aufbewahren gesehen und kann namentlich auch bestätigen, dass sie im mit Boraxlösung gemischten Blute lange sich hält.

Preyer's Methode beruht darauf, dass Kohlenoxydblut durch Zusatz von Cyankalium und 5 Minuten langes Erwärmen auf 39° nicht seiner Spectralreaction beraubt wird, während normales Blut unter ähnlichen Umständen die Absorptionsstreifen des Sauerstoffhaemoglobins verliert und an ihrer Stelle ein breites Absorptionsband erhält. Zur Ausführung des Versuches, der aber weniger charakteristisch als die erstbeschriebenen ist, bedient man sich einer Mischung von 3 bis 4 Tropfen des defibrinirten Blutes, 12 CC. Wasser und 5 CC. einer Cyankaliumlösung (1 : 2).

Mischt man nach Zaleski 2 CC. Kohlenoxydblut mit ebensoviel Wasser und 3 Tropfen einer zu  $\frac{1}{3}$  gesättigten Kupfervitriollösung, so erhält man einen ziegelrothen Bodensatz.

Beim Aufkochen giebt Kohlenoxydblut ein ziegelrothes, gewöhnliches Blut ein graubraunes Coagulum. Defibrinirtes Kohlenoxydblut mit doppeltem Volum Aetznatronlauge von 1,3 sp. Gew. versetzt,

giebt eine rothe, geronnene Masse, in dünnen Schichten mennig- bis zinnoberroth. Gewöhnliches Blut liefert schwarze schleimige Masse, die in dünnen Schichten grünbraun gefärbt ist. Die Natron-Mischung des Kohlenoxydblutes wird, nach Eulenberg, auf Zusatz von Chlorcalcium carminroth<sup>2)</sup> (Mischung aus gewöhnlichem Blute, auch aus dem Blute von mit Blausäure vergifteten Thieren schmutzigbraun); Chlorammonium, Chlornatrium, Chlorbaryum, Chlorblei und Zinnchlorür färben die Mischung des Kohlenoxydblutes mit Natronlauge hellroth (die des reinen Blutes dunkelroth), Sublimat pfirsichroth (die des gewöhnlichen Blutes schmutzigroth). Ich habe die meisten dieser Reactionen mit dem Blute Vergifteter recht befriedigend erlangt.

§. 96. Zur quantitativen Bestimmung im Blute empfiehlt Fodor, das Blut in einen kleinen Kolben zu bringen, durch dessen zweimal durchbohrten Kork zwei Glasröhren gehen. Die eine derselben geht bis auf den Boden und dient zum Einleiten von (durch Palladiumchlorürlösung gewaschener) Luft; die zweite bringt die wieder austretende Luft zunächst zu einer mit Bleiacetatlösung beschickten Waschflasche, aus der ersteren in eine zweite mit verdünnter Schwefelsäure versehene Waschflasche und endlich in 2 mit möglichst säurefreier Palladiumchlorürlösung beschickte U-Röhrchen. Der Kolben wird  $1\frac{1}{2}$ —1 $\frac{1}{2}$  Stunde (Gruber 3—4 Stunden) lang im Wasserbade auf  $90^{\circ}$ — $95^{\circ}$  erwärmt, während man unter häufigem Umschütteln langsam einen Luftstrom hindurchgehen lässt. Nachdem so das Kohlenoxyd aus dem Blute ausgetrieben und in die Palladiumlösung geführt worden ist, wird das ausgeschiedene Palladium gesammelt, in Königswasser gelöst und in bekannter Weise mit Jodkaliumsolution titrirt (1,486 Grm. KJ pro 1 Lit.). Jeder dabei verbrauchte CC. Jodkaliumlösung entspricht 0,1 CC. Kohlenoxyd,<sup>1)</sup> Gruber giebt an, dass durch diese Probe Kohlenoxyd noch in Verdünnung mit Blut von 1 : 20000 nachgewiesen werden kann.

§. 97. Die bereits besprochene Reaction des Kohlenoxydes auf Palladiumchlorürlösung soll auch benutzt werden, dasselbe in Luftgemengen nachzuweisen. Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure bringen den schwarzen Niederschlag nicht hervor. Ammoniak und Schwefelwasserstoff würden allerdings in der Palladiumchlorürlösung ebenfalls einen solchen Niederschlag entstehen lassen, doch kann man, wenn das Experiment ausgeführt werden soll, das Ammoniak durch verdünnte Schwefelsäure, den Schwefelwasserstoff durch Bleizuckerlösung vorher beseitigen. Wasserstoff reducirt zwar ebenfalls bei längerem Durchleiten die Palladiumchlorürlösung, aber die Wirkung ist weit langsamer, als beim Kohlenoxyde. Auch Hünefeldt hat sich für diese Methode ausgesprochen. Er fand, dass man das Palladsalz völlig säurefrei und in verdünnter Lösung anwenden müsse.

<sup>1)</sup> Deutsche Viertjschr. f. öff. Gesundheitspflege Jg. 1881. B. 12. p. 377.

<sup>2)</sup> Am besten 1 Vol. Kohlenoxydblut, 2 Vol. der Natronlösung (von 1,3) und 2½ Vol. Chlorcalciumlösung (1 : 3).

Dann bringe es noch  $\frac{1}{2}$  Vol. Kohlenoxyd in 100 Vol. Luft zum Nachweis.

Man saugt das fragliche Luftgemenge, am besten mittelst eines Aspirators, langsam durch die in einer Kochflasche oder U-Röhren befindliche Palladiumchlorürlösung, nachdem man es, falls Anwesenheit von Ammoniak oder Schwefelwasserstoff zu befürchten wäre, vorher durch ähnliche, resp. mit Bleizuckerlösung und mit verdünnter Schwefelsäure versehene Apparate hindurchstreichen liess. Ich habe hier nur zu bemerken, dass einzelne Kohlenwasserstoffe, wie sie im Leuchtgase vorkommen, ebenfalls die Palladiumlösung reduciren, dass also diese Probe nur dann zulässig ist, wenn sie abwesend sind.

Ein sehr gutes Mittel der Erkennung von Kohlenoxyd hat man weiter im Blut von Säugethieren. Man kann das zu untersuchende Luftgemenge in Ballons bringen und hier mit einigen CC. Blut resp. Mischungen desselben mit 2 Vol. gesättigter wässriger Boraxlösung, oder auch sehr verdünnten Wassermischungen <sup>1)</sup> des Blutes schütteln, um dann später den spectroscopischen, resp. den Versuch mit Schwefelammonium oder Kaliumhypermanganat auszuführen (§. 95). Enthält die Luft saure Verbrennungsproducte, so leitet man erstere zunächst über gelöschten Kalk und dann durch eine Waschflasche, welche das Blut enthält. <sup>2)</sup>

Andererseits kann man auch in die zu untersuchende Luft ein kleines Säugethier — etwa eine Maus — bringen und nach Eintritt von Vergiftungserscheinungen das Blut desselben prüfen. Hempel bringt die Maus in 2 gleichgrosse Glastrichter, welche mit den grössten Durchmessern gegeneinander stossen und durch einen Kautschukring verbunden werden. Durch diesen Apparat leitet er innerhalb einer Stunde cc. 5--10 Lit. des zu untersuchenden Gasgemenges. Er kam zu der Ueberzeugung, dass so noch Kohlenoxyd bis zu einer Verdünnung von 0,5 pro mille sicher erkannt werden kann.

§. 98. Um Kohlenoxyd in Luftgemengen quantitativ zu bestimmen, hat man in über Quecksilber abgesperrten Quantitäten derselben, denen man vorher durch pyrogallussaures Kali den Sauerstoff entzogen hatte, Kugeln aus papier maché gebracht, welche mit Kupferchlorürlösung getränkt waren und aus der Volumabnahme das Kohlenoxyd berechnet. Weit besser ist es, in einem solchen abgeschlossenen Gasgemenge das Kohlenoxyd in Kohlensäure umzuwandeln, was durch Verpuffen nach Zusatz von Sauerstoff und Knallgas geschieht. Ich verweise auch hier auf Bunsen's „gasometr. Methoden“. Auch die in §. 96 beschriebene Methode ist zu empfehlen.

<sup>1)</sup> Die gerade noch in etwa 1 Ctm. dicker Schicht ein gutes Spectrum geben.

<sup>2)</sup> Das Blut soll gleich nach dem Schütteln untersucht werden, namentlich wenn das CO auch noch wieder durch Erwärmen austreiben und in Palladiumlösung leiten will (Gruber, Gaglio. Vergl. Ztschr. für anal. Chem. Jg. 1887, p. 669).

**Schwefelwasserstoff.**

§. 99. Schwefelwasserstoff<sup>1)</sup> kann hier ebenfalls als eine Substanz genannt werden, die einmal in reichlicheren Mengen der atmosphärischen Luft beigemischt sein kann und die dann, eingeathmet, auf Menschen und Thiere höchst nachtheilig wirkt. In Betreff des Vorkommens braucht hier nur an den Schwefelwasserstoffgehalt der bei Fäulniss organischer Stoffe entstehenden Gase (Cloaken)<sup>2)</sup>, der von Thieren exhalirten Luftarten und der bei manchen technischen Processen auftretenden Producte hingewiesen zu werden (Schwefelwasserstoff im rohen Leuchtgase etc.).

§. 100. Auch bei Vergiftungen mit Schwefelwasserstoff scheint eine besondere Reaction auf das Blut ausgeübt zu werden. Man fand das letztere nach dem Tode tief dunkelroth bis schwarzblau gefärbt, die Blutkörperchen eckig zerrissen. Beim Verdünnen mit reichlichen Mengen Wassers (50-75 Theilen) wurde ein solches Blut schwarzgrün. Auch die Farbe mancher Organe mit Schwefelwasserstoff vergifteter ist dunkler als gewöhnlich (Hirn, Lunge, Leber). Bei spectroscopischer Prüfung des am besten mit 60-80 Theilen Wasser verdünnten Schwefelwasserstoffblutes<sup>3)</sup> sah Eulenberg neben den beiden gewöhnlichen Absorptionsstreifen des Oxyhaemoglobins einen dritten zwischen C und D gelegenen, der dem Sulphaemoglobin entspricht. Auch sah er beim Verdünnen des Schwefelwasserstoffblutes mit Wasser die gewöhnlichen Absorptionsstreifen schneller verschwinden, als wenn gewöhnliches Blut genommen war. Es muss weiter untersucht werden, wieweit diese Beobachtungen bei der Diagnose einer Schwefelwasserstoffvergiftung ausgenutzt werden können. Sie ist wohl nicht recht in Einklang zu bringen mit der Thatsache, dass bei tödtlich endender Vergiftung mit Schwefelwasserstoff das Blut, wenn es wieder mit Luft in Berührung gewesen, den Oxyhaemoglobinstreifen zeigt. Nach den Untersuchungen von Belky ist inhalirter Schwefelwasserstoff insofern ein starkes Gift, als er das Oxyhaemoglobin des Blutes vehement reducirt und selbst dabei oxydirt wird. Belky bestreitet aber, dass es sich unter diesen Umständen mit dem Blutfarbstoff verbindet. Gerade deshalb könne das reducirt Blut auch in Berührung mit Luft wieder oxyhaemoglobinhaltig werden. Man wird sich hier erinnern müssen, dass schon kleine Mengen Schwefelwasserstoff sehr giftig wirken, dass aber frisches Blut ausserhalb des Körpers erst durch grosse Mengen reinen Schwefelwasserstoffs derart verändert wird, dass der Streifen des Sulphaematins auftritt. Erst wenn wir statt des Schwefelwasserstoffs Reagentien zuführen, welche

<sup>1)</sup> Ueber Schwefelwasserstoffvergiftung siehe Brouardel et Loyer An. des scienc. 1885, V. 101, p. 401 und Journ. de Pharm. et de Chim. Jg. 1885.

<sup>2)</sup> Die Vergiftung mit Cloakengas, über die wir leider immer noch so wenig unterrichtet sind, ist übrigens nicht nur durch den Schwefelwasserstoff desselben bedingt.

<sup>3)</sup> D. h. Blut, welches ausserhalb des Körpers mit Schwefelwasserstoff behandelt war.

die Zersetzung des Haemoglobins begünstigen, also z. B. bei Zusatz von Schwefelnatrium oder -Ammonium, tritt das Spectrum des Sulfhaematins hervor.<sup>1)</sup>

§. 101. Ein directer Nachweis des im Blute vorhandenen Schwefelwasserstoffes könnte nur unmittelbar nach dem Tode versucht werden, weil später keine genügende Sicherheit vorhanden ist, dass nicht durch eingetretene Fäulniss Schwefelwasserstoff gebildet worden. Man müsste sich bemühen, das Gift aus dem Blute etwa durch eingeleiteten Stickstoff zu deplaciren und das Gas durch eine mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung von arseniger Säure, oder durch die Lösung eines Kadmiumsalses absorbiren. In beiden Fällen müssten gelbe Niederschläge entstehen, aber selbst wenn Schwefelwasserstoff abgeschieden wäre, würde das wenig Werth haben. Aehnlich würde man im Magen die Sulfurete des Kalium etc. aufsuchen (§. 548).

§. 102. Schon wenn in einem Luftgemische nur sehr geringe Beimengungen von Schwefelwasserstoff vorkommen, zeigt dasselbe den charakteristischen Geruch dieser Substanz, der gewöhnlich mit demjenigen faulender Eier verglichen wird. Blanke Kupfer- und Silberplatten überkleiden sich in solcher Luft schnell mit einer braunschwarzen Schicht von Schwefelmetall. Mit einer Bleizuckerlösung getränktes Papier wird in derselben braunschwarz, desgl. Gypskugeln, denen ein Zusatz von Bleiphosphat gemacht ist; Papier, mit einer salzsäuren Lösung von arseniger Säure oder einer Lösung von Kadmiumsulfat getränkt, wird gelb; ein mit einer ammoniakalischen Lösung von Nitroprussidnatrium getränkter Papierstreif färbt sich violettblau. Leitet man die fragliche Luft mittelst einer Aspiratorvorrichtung durch Gläser, welche mit den eben genannten Lösungen gefüllt sind, so entstehen, wenigstens in den Lösungen des Bleizuckers, der arsenigen Säure und des Kadmiumsulfates, Niederschläge, welche die bereits genannten Färbungen besitzen.

§. 103. Zur quantitativen Bestimmung des in Luftgemengen vorhandenen Schwefelwasserstoffes kann man sich einer von Mohr<sup>2)</sup> empfohlenen Methode bedienen. Mittelst eines Aspirators saugt man ein bestimmtes Quantum (etwa 2—5 Liter) von der zu untersuchenden Luft durch 2 mit einander verbundene Kochflaschen, in denen je 20 CC. verdünnter Aetznatronlauge<sup>3)</sup> (etwa 1 : 6) vorhanden sind. Die Glasröhren, durch welche das Gas in die Flaschen treten soll, müssen bis auf den Boden dieser reichen, damit das Gas eine möglichst hohe Flüssigkeitsschicht zu durchwandern hat. Der Gasstrom darf nur langsam, in kleinen Blasen durch die Flüssigkeit gehen. Nachdem die nöthige Menge durch den Apparat gegangen, wird der Inhalt der

<sup>1)</sup> Vergl. Arch. f. path. Anat. B. 106 (1886), p. 148, ferner auch Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1887, Ref. p. 595.

<sup>2)</sup> Lehrb. d. Titrimethode.

<sup>3)</sup> Das Aetznatron muss rein sein, es darf namentlich, nachdem es mit Schwefelsäure übersättigt worden, einen Tropfen zugesetzten Jodkleisters nicht entfärben.

beiden Kochfläschchen mit genau gemessenen Quantitäten einer Lösung von arsenigsaurem Natron (4,95 Gramm reine arsenige Säure mit Hülfe von 20—25 Gramm reinem krystallisirten kohlensauren Natron in kochendem Wasser gelöst und auf 1 Liter gebracht) versetzt (in die erste der beiden Flaschen bringt man 10—20 CC., in die zweite etwa die Hälfte davon) und dann mit Salzsäure schwach übersättigt. Es entsteht, wenigstens in der ersten Flasche, ein Niederschlag von Schwefelarsen, den man, nachdem man auf das 10fache der angewendeten Natronlösung mit destillirtem Wasser verdünnt hat, abfiltrirt. Die Filtration geschieht durch ein nicht benetztes Filter, die durchgelaufene Flüssigkeit wird in einer trocknen Flasche aufgefangen. Vom Filtrate misst man 100 CC. ab, in denen man die unzersetzt gebliebene arsenige Säure mit Jodlösung zurücktitrirt. Zu diesem Zwecke wird zunächst die freie Säure durch reines saures kohlensaures Natron gesättigt, dann werden der Flüssigkeit einige Tropfen Stärkekleister zugesetzt und nun endlich so lange von einer titrirten Jodlösung (12,7 Gramm reines Jod mit Hülfe von 18 Gramm reinem Jodkalium gelöst, die Lösung auf 1 Liter gebracht), bis die blaue Färbung der Jodstärke eintritt. Jeder CC. der Jodlösung entspricht einem CC. der ursprünglich angewendeten Lösung des arsenigsauren Natrons. Jeder CC. der letzteren ist gleich 0,0025 Gr. Schwefelwasserstoff. Denken wir uns, es wären anfänglich 30 CC. der Arsenlösung genommen worden, dieselben wären später nach der Abscheidung des Schwefelarsens auf 300 CC. verdünnt und es wären zum Rücktitriren der in 100 CC. dieser verdünnten Lösung vorhandenen arsenigen Säure 4 CC. Jodlösung erforderlich gewesen, so würden  $3 \times 4 = 12$  CC. von den angewendeten 30 CC. der Arsenlösung ungesättigt geblieben sein. Der Schwefelwasserstoff hätte  $30 - 12 = 18$  CC. Arsenlösung verbraucht; es wären  $18 \times 0,0025$  Gramm Schwefelwasserstoff, d. h. 0,045 Gramm in der durchgeleiteten Quantität Luft gewesen. Bei 760 Mm. Barometerstand und  $0^{\circ}$  würde 1 Liter Schwefelwasserstoff 1,53 Gramm entsprechen.

§. 104. An dieser Stelle mögen noch einige Worte über das Kohlenoxysulfid eingeschaltet werden, welches nach den Versuchen von Schwalbe sowohl nach Aufnahme durch die Respirationsorgane, den Verdauungstractus, die Lymphgefäße und die Haut Melanämie und Melanose erzeugen soll. Wenn S. auf die Aehnlichkeit dieser Intoxication mit der Malariainfection aufmerksam macht, auch behauptet, dass Kohlenoxysulfid in Malariagegenden vom Erdboden entwickelt werde, so ist darüber weiter im Arch. f. pathol. Anatom. Jg. 1886 nachzulesen. Kohlenoxysulfid bildet ein farbloses Gas, riecht nach Schwefelwasserstoff und zugleich etwas aromatisch.

#### Schweflige Säure.

§. 105. Auch diese Substanz ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und auch sie kann einmal als Beimengung der atmosphärischen Luft, welcher sie durch mancherlei technische Prozesse

(Rösten von Schwefelmetallen, Bleichen, Schwefeln der Weinfässer etc.) mitgetheilt werden kann, vorkommen. Auch bei der schwefligen Säure sind besonders Vergiftungen in Folge geschehener Inhalation derselben zu befürchten, wenn auch zugegeben werden muss, dass ihre wässrige Lösung, einzelne ihrer Salze etc. in den Darmtractus gebracht, ebenfalls nachtheilige Folgen herbeiführen.

§. 106. Die nächste Wirkung der schwefligen Säure, wenn dieselbe eingeathmet worden, erstreckt sich auf die Respirationsorgane, die man nach dem Tode stark verändert vorfinden soll (Lunge und Schleimhaut der Luftwege graubraunroth gefärbt, Lungenparenchym oedematös). Dazu scheint sich noch eine Wirkung auf das Blut bemerkbar zu machen. Man findet letzteres nach dem Tode schmutzig braunroth gefärbt, die Blutkörperchen nicht verändert (vergl. Eulenberg). Wenn es wahrscheinlich war, dass die schweflige Säure namentlich durch ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff schädlich wirkt, dass sie im Blute zu Schwefelsäure oxydirt werde, so haben neuere Versuche doch ergeben, dass sie im Blute mehr nach Art der gewöhnlichen Mineralsäuren wirkt.

§. 107. Schweflige Säure ist farblos, gasförmig, von charakteristisch stechendem Geruch und saurer Reaction auf Lackmus. In Wasser ist sie leicht löslich. Von Alkohol wird sie noch weit reichlicher aufgenommen. Die gesättigte wässrige Lösung schmeckt stechend sauer, reagirt auf Lackmus ebenfalls sauer. Schweflige Säure wird durch Sauerstoff langsam zu Schwefelsäure oxydirt, besonders bei Gegenwart von porösen Substanzen. Bleihyperoxyd bildet mit schwefliger Säure schwefelsaures Bleioxyd, was bei der quantitativen Bestimmung in Luftgemengen benutzt wird. Schweflige Säure ist eines der kräftigsten Reduktionsmittel, welches wir besitzen. Sie reducirt Quecksilberchlorid in verdünnter warmer Lösung zu Chlorür. Salze des Eisenoxydes zu Oxydulsalzen, Chromsäure zu Oxydsalz.

§. 108. In einem Luftgemenge<sup>1)</sup>, welches schweflige Säure enthält, färbt sich ein mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul befeuchteter Papierstreif schwarz. Diese Probe kann aber nur dann benutzt werden, wenn weder Ammoniak noch Schwefelwasserstoff anwesend. Auf viele organische Stoffe wirkt schweflige Säure bleichend (Fernambuk). Metallisches Kupfer überzieht sich in wässriger Lösung der schwefligen Säure mit einer schwarzen Schicht von Schwefelkupfer (vergl. 358, V). Eine Lösung von jodsaurem Kali und Amylum bläuet sie. Mit sehr verdünnten<sup>2)</sup> Jodlösungen

<sup>1)</sup> Den Gerichtschemiker interessirt die schweflige Säure namentlich auch als eine der Pflanzenwelt sehr schädliche Substanz. Häufig kommen Prozesse gegen Fabriken vor, bei welchen Ansprüche auf Entschädigung für den Schaden erhoben werden, den die von der Fabrik der Luft mitgetheilte schweflige Säure Bäumen etc. verursacht hat. Eine sehr eingehende Studie über diesen Gegenstand, auf welche hier besonders aufmerksam gemacht wird, haben Schroeder und Reuss im Jahre 1883 unter dem Titel „Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch und Hüttenrauchschaden“ veröffentlicht.

<sup>2)</sup> Concentrirte Lösungen wirken nicht in dieser Weise auf einander. Die zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs benutzte Jodlösung (§. 103) ist auch zu diesem Experiment geeignet. Die Lösung der schwefligen Säure darf in 100 Cc. höchstens 0,04 Gr. enthalten.

zersetzt sie sich unter Entstehung von Schwefelsäure und Jodwasserstoff, so dass die Jodlösung nach der Einwirkung von schwefliger Säure durch Stärkekleister nicht mehr gebläuet wird. Man verwerthet diese Reaction bei quantitativer Bestimmung namentlich der in wässriger Lösung vorhandenen Säure. 1 CC. der §. 103 beschriebenen Jodlösung entspricht 0,0032 Gr. schwefliger Säure.

§. 109. Von den Salzen der schwefligen Säure werden einzelne in der Medicin benutzt. Diejenigen mit dem Kali, Natron, Ammoniak sind in Wasser leicht, die der Magnesia, des Zinkoxydes, Eisenoxyduls etwas schwerer, noch schwerer löslich das des Kalkes, welches jetzt vielfach zum Desinficiren in Brauereien etc. gebraucht wird, und das des Baryts. Die Lösungen der schwefligsauren Salze entwickeln mit Salzsäure den Geruch der schwefligen Säure, mit Zink und Salzsäure behandelt, Schwefelwasserstoff, ebenso mit Salzsäure und Zinnchlorür. Chlorbaryum fällt aus den neutralen Lösungen der schwefligsauren Salze weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

d. Gifte aus der Gruppe der halogenen Metalloide.

#### Allgemeine Bemerkungen.

§. 110. In diese Gruppe vereinigen wir die Elemente Chlor, Brom, Jod. Alle drei sind, wo sie im ungebundenen Zustande auf den Körper einwirken, zu sehr energischen Reactionen befähigt, während einzelne Verbindungen derselben bekannt sind, die erst in sehr grossen Dosen schädlich wirken, oder kaum als Gifte bezeichnet werden können. In manchen Beziehungen schliessen sich diese Substanzen an einzelne der in voriger Gruppe abgehandelten Stoffe an, doch ist namentlich über ihre Nachweisung manches Besondere zu sagen.

#### Chlor.

§. 111. Zufällige Vergiftungen mit Chlor sind mehrfach vorgekommen und zwar durchgängig solche, bei denen das Chlor in Gasform, wie es bei gewissen chemischen Processen angewendet wird (Chlorkalkfabrikation, Schnellbleiche, Desinfection etc.) wirkte. Der innerliche Gebrauch des in der Medicin angewendeten Chlorwassers hat wohl bisher noch nicht zu einer Vergiftung geführt. Dagegen müssen wir hier einiger in der Technik benutzter Verbindungen des Chlors gedenken, welche, wie z. B. der Chlorkalk, das Eau de Labarraque (unterchlorigsaures Natron und Chlornatrium) und Eau de Javelle (unterchlorigsaures Kali und Chlorkalium), schon beim Zusammenkommen mit schwachen Säuren, selbst unter Einwirkung der Luftkohensäure, die dem Chlor ähnlich wirkende unterchlorige Säure entwickeln.

§. 112. Die Symptome einer Chlorvergiftung, soweit sie uns interessiren, sind wenig studirt. Es liess sich vorzugsweise Reaction auf die einzelnen Theile des Respirationsapparates nachweisen. Niesen,

Husten, Dispnoe, Glottiskrampf, mitunter vermehrte Schleimabsonderung, blutige Sputa etc. sind meist die ersten Anzeichen einer geschehenen Vergiftung, in deren weiterem Verlauf sich mehr oder minder deutlich entwickelte Erscheinungen der Laryngitis und Bronchitis, oder der Pneumonie darbieten. Es sind diese Symptome auf chemische Veränderungen zurückzuführen, welche die vom Chlor berührten Gewebe erfahren. Bryk<sup>1)</sup> behauptet, dass sich auf denselben ein dünner zerfliesslicher Schorf bilde und dass die berührten Epithelien und Bindegewebe fettig metamorphosirt würden. Bei der Section hat man mitunter (bei Kaninchen) die Farbe der Lunge verändert, namentlich die unteren Lappen derselben hellgelb mit schwarzen Flecken besetzt gefunden, auch die Consistenz war eine andere, mitunter ein Theil der Lunge wie ausgetrocknet. Bei Versuchen an Thieren, bei denen man Chlorwasser in grösseren Gaben in den Darm brachte, war die Wirkung mitunter bis zur Gastroenteritis gesteigert, die Wandungen des Darmtractus bei der Section dem entsprechend verändert.

Die Produkte der chemischen Prozesse, welche bei Einwirkung von Chlor auf die Gewebe des thierischen Körpers entstehen, sind nicht genügend studirt. Mitunter scheint hier, wie es ausserhalb des Körpers so oft geschieht, das Chlor addirt zu werden oder substituierend für Wasserstoff aufzutreten, häufig aber auch so, dass das Chlor zunächst wasserzersetzend und auf die vorhandenen organischen Stoffe oxydirend wirkt. Mag nun die Reaction in der einen oder andern Weise aufzufassen sein, immer kann man behaupten, dass der chemische Process ziemlich schnell verläuft und dass sehr bald das Chlor nicht mehr als solches vorhanden ist. Es ist kaum wahrscheinlich, dass viel Chlor als solches ins Blut gelange und ganz unwahrscheinlich ist, dass es, wie Wallace behauptet, als solches in den Harn übergehe. Stets, oder doch in den meisten Fällen, wird es erst nach seiner Verwandlung zu Salzsäure etc. in das Blut gelangen und durch den Harn und die Faeces in Form von Chloriden ausgeschieden werden. In dem unten citirten Dubliner Fall beobachtete man indessen Chlorgeruch beim Oeffnen der Schädelhöhle.<sup>2)</sup>

§. 113. Da verhältnissmässig geringe Mengen freien Chlors schon sehr heftig wirken können, so wird man wohl kaum jemals in der Zunahme des Chlorgehaltes der Excrete ein Mittel finden, stattgehabte Vergiftung mit Chlor zu beweisen. Selbst wenn Chlor einer Speise oder einem Getränke beigemischt war, wird es bald zersetzt sein und sich der Nachweisung entziehen. Leichter würde schon der Nachweis gelingen, wenn, etwa durch Verwechslung, eine Vergiftung mit einer der oben bezeichneten Bleichverbindungen vorgekommen

<sup>1)</sup> Arch. f. path. Anat., Bd. 18. p. 377. Siehe auch Lehmann in d. Deutsch. Med. Ztg. Jg. 1886. p. 887. Eine Vergiftung beim Menschen siehe Dublin Quarterl. Journ. Jg. 1870. p. 116

<sup>2)</sup> Auch Binz behauptet, dass sich „disponibles Chlor“ auf dem Querschnitt des Gehirns nachweisen lasse. Arch. f. exp. Pathol. B. 13. p. 139. 1880.

wäre. Wenn auch bisher wenig Beobachtungen über derartige Fälle gemacht worden sind<sup>1)</sup>, so kann man, da alle diese Verbindungen schon durch die im Magensaft vorhandenen Säuren zerlegt werden, ja, da die einfach wässrige Lösung der Verbindungen nur minder energische, aber doch dem Chlor analoge chemische Veränderungen veranlassen kann, ähnliche Symptome wie bei Chlor vorhersagen. Die Wirkung wird nur langsamer erfolgen; es wird ein tödtlicher Ausgang nur eintreten, wenn grössere Mengen in den Magen gelangt sind. Ist dies der Fall, so kann man auch vielleicht erwarten, im Erbrochenen, im Magen- oder Darminhalte einen Rest des unzersetzten Giftes anzutreffen, besonders wenn als solches Chlorkalk benutzt worden. Bei der Section wird dann auf den Geruch nach Chlor oder unterchloriger Säure zu achten sein, den die Contenta darbieten müssten. Hier würde man durch Uebergiessen eines Theiles der Contenta mit verdünnter Schwefelsäure den Geruch nach Chlor deutlicher hervortreten lassen und, namentlich bei Erwärmen, vielleicht auch die grün-gelbe Farbe des Chlorgases erkennen, doch muss man sich vor Verwechslungen hüten. Ein Chloride (Kochsalz) enthaltendes Untersuchungsobject, welches zugleich Mangansuperoxyd oder chloresaures Kali etc. führte, würde z. B. mit Schwefelsäure gleichfalls Chlor liefern. Bei Vergiftung mit Bleichsalzen wäre auch das Object auf gesteigerten Gehalt an Kalk- (resp. Kali- oder Natron-) salzen zu prüfen.

§. 114. Will man in einem Luftgemenge freies Chlor nachweisen, so kann zunächst schon der charakteristische Geruch, der noch in grosser Verdünnung hervortritt, als Anhaltspunkt genommen werden. Die Farbe des Gases würde nur in sehr chlorreichen Gemischen sich zeigen. Ein Streifen Papier, welcher mit einer verdünnten Jodkaliumlösung und mit Stärkekleister getränkt ist, wird in chlorhaltiger Atmosphäre sogleich gebläuet. Die Bläunung schwindet bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor (auch Ozon und salpetrige Säure, sowie Untersalpetersäure könnten diese Erscheinung veranlassen). Ein Streifen Papier mit Lackmus- oder Indigolösung getränkt, wird um so schneller entfärbt, je mehr Chlor vorhanden. Metallisches Silber überzieht sich in einer solchen Atmosphäre mit einer Schicht Chlorsilber, die am Lichte bald schwarz wird und deren Farbe auf Zusatz von Ammoniak nicht schwindet (Unterschied von Schwefelsilber).

§. 115. Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von grün-gelber Farbe, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack. Wasser von + 8° löst das Dreifache seines Volums an Chlorgas; bei 0° scheidet sich aus wässriger Lösung krystallinisches Chlorhydrat ab.

§. 116. Chlorwasser ist gelblich gefärbt. Es besitzt den charakteristischen Geruch des Chlors und schmeckt kratzend. Das nach der Pharmacopoe officinelle Chlorwasser soll etwa 0.4 Procent Chlor enthalten. Es ist sehr unbeständig, zersetzt sich unter Einfluss des Lichtes, indem Salzsäure entsteht. Es wirkt wie freies Chlor auf organische Pigmente (Indigo, Lackmus), bläuet den Jodkaliumkleister wie freies Chlor. Mit Quecksilber geschüttelt, muss es seinen Geruch und die übrigen Reactionen des Chlors verlieren.

<sup>1)</sup> Vergiftung mit Eau de Javelle bei Tardieu-Roussin.

Chlorkalk ist nur wenn er mit Wasser in Berührung gewesen, eine Mischung von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium, der stets grössere oder geringere Mengen von Kalkhydrat und häufig etwas chlorsaurem und kohlen-saurer Kalk beigemengt sind, aufzufassen. Es bildet ein weisses, staubiges Pulver, ist hygroskopisch, mit Wasser zum dünnen Brei angerieben, gehen die erstgenannten beiden Bestandtheile (und der chlorsaure Kalk) leicht in Lösung, während der grössere Theil des Kalkhydrates und der kohlen-saure Kalk ungelöst zurückbleiben. Der wässrige Auszug wirkt an sich schon auf Lackmus und Indigo entfärbend; mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt er Chlor. Salzsäure treibt Chlor aus, die Lösung muss die den Calciumverbindungen zukommenden Reactionen theilen (§. 523, 539 und 541)

Eau de Labarraque kann als eine Auflösung von unterchlorigsaurem Natrium und Chlornatrium in Wasser gedeutet werden. Es reagirt der Lösung des Chlorkalkes ähnlich, nur dass natürlich die den Natriumverbindungen zukommenden Reactionen zu erwarten sind. Aehnliches gilt von Eau de Javelle, einer Lösung von unterchlorigsaurem Kali und Chlorkalium in Wasser.

Vom chlorsauren Kali wird §. 528 die Rede sein.

Die Chloride sind nur dann giftig, wenn dem in ihnen vorhandenen Metalle giftige Wirkung zugeschrieben werden kann.

### Brom.

§. 117. Mit dieser Substanz ist trotz der Anwendung, welche dieselbe in der Photographie und chemischen Technik gefunden, selten Vergiftung vorgekommen. Nur ein Fall der Art, ein Selbstmord mit einer Unze Brom, ist ausführlicher von Smell beschrieben worden. Wenn das Brom auch schwächere chemische Wirkung besitzt, als das Chlor, so wird dasselbe — in Substanz angewendet, wie dies in dem Smell'schen Falle geschah — doch eine sehr weitgehende Veränderung der betroffenen Organe bewirken können. Es ist als eine im gewöhnlichen Zustande flüssige Substanz bei Weitem mehr concentrirt, als das gasförmige oder in Wasser gelöste Chlor. Die Wirkung ist der des Chlors analog, nur wird die concentrirte Form, in der es vorliegt, ungleich heftigere Aetzung, ähnlich wie bei Mineralsäuren, veranlassen. Smell berichtet, dass in dem von ihm beobachteten Falle der Tod unter den Symptomen einer Gastritis mit rasch verlaufendem Collapsus erfolgte. Er konnte starke Affection der Schleimhäute in den Respirationsorganen nachweisen; bei der Section fand er die von Brom berührten Stellen rothgelb, die Magenwandung mit einer schwärzlichen Fläche bedeckt, wie gegerbt. Die Leber war hyperämisch, das Blut dunkelbraun, auch Bauchfell und Netz waren rothgelb. Bei Oeffnung der Bauchhöhle trat der Geruch des Broms hervor. Das vor dem Tode Erbrochene hatte ebenfalls den, freiem Brom eigenthümlichen, Geruch. Dem Brom ähnlich wird das Chlorbrom wirken. Für wässrige Lösungen des Broms gilt das vom Chlorwasser Gesagte. Die Bromide wirken erst in grösseren Mengen giftig, es sei denn, dass das in ihnen vorhandene Metall zu den Giften gerechnet werden muss. Vergl. auch die §. 112 citirten Arbeiten.

§. 118. Wahrscheinlich wird auch das Brom erst nach seiner Umwandlung zu Bromwasserstoffsäure etc. in das Blut übergehen,

oder, sollte es einmal als solches ins Blut gelangen, hier doch bald in ein Bromid umgeändert werden. Im Harn, in den Secreten der Drüsen etc. wird es sich in Form von Bromiden, namentlich des Kaliums, Natriums und Magnesiums finden. Im Ganzen gilt von diesem Körper das später beim Jod zu Erwährende. Eine Vergiftung mit Brom ist, da dieser Stoff nach Rabuteau im thierischen Körper unter normalen Umständen nur in verschwindend kleinen Mengen auftritt, leichter nachzuweisen, als eine Vergiftung mit Chlor. Selbst längere Zeit nach dem Tode würde man den abnormen Gehalt an Bromverbindungen noch darthun können, hätte aber selbstverständlich bei exhumirten Leichen den Beweis zu führen, dass die Verbindung nicht zufällig oder als Medicament in das Object gelangte.

§. 119. Man hat Zwecks einer Nachweisung zunächst zu versuchen, ob das Object beim Erwärmen für sich freies Brom abgibt, und dann dasselbe durch Destillation abzuscheiden. Ist bereits alles Brom in chemische Verbindung eingegangen, so ist das Object der Untersuchung mit einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali zu durchtränken, dann mit verdünnter Schwefelsäure stark anzusäuern und nun der Destillation zu unterwerfen. Sehr verdünnte Flüssigkeiten, wie Harn etc., können vorher durch Eindampfen mit soviel Kali, dass alkalische Reaction vorhanden, auf ein kleines Volum concentrirt werden. Organe, wie Leber u. s. w., werden mit Kalilauge gemengt, ausgetrocknet, im Silbertiegel, soweit möglich, verbrannt und dann der Verbrennungsrückstand mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt. Auch für Harn, überhaupt für alle Gemenge, in denen organische Substanzen vorhanden sind, ist es besser, die eben beschriebene Zerstörung vorzunehmen.

Niemals sollte man, wenn man Harn auf Brom untersuchen will, versuchen, das Brom durch Chlor frei zu machen und durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff anzuschütteln. Die Färbung wird bei kleinen Mengen völlig ausbleiben und selbst bei grösseren nicht so intensiv werden, als man nach der Menge des Broms erwarten sollte. Der Grund hiefür ist in einer Action des Broms auf einzelne Harnbestandtheile zu suchen. Auch wird Chloroform und Schwefelkohlenstoff beim Schütteln mit Harn zu feinen Kügelchen vertheilt, die nur schwer wieder zusammenlaufen.<sup>1)</sup>

Das Destillat, in dem man Brom vermuthet, muss vorsichtig abgekühlt und so aufgefangen werden, dass möglichst wenig desselben verloren geht. Es wird, wenn es reich an freiem Brom ist, bräunlichorange gefärbt sein und muss Lackmus und Indigo entfärben. Sollten im Untersuchungsobjecte Chlorverbindungen vorhanden gewesen sein, so würde das Destillat Chlorbrom enthalten.

§. 120. Man neutralisirt das Destillat mit Kalihydrat, verdunstet zur Trockne und glüht den Rückstand. Die geglühte und wieder

<sup>1)</sup> Apoth. Jahrg. 6, p. 358.

erkaltete Masse wird in Wasser gelöst zu folgenden Reactionen angewendet:

1. Ein Theil derselben wird vorsichtig tropfenweise mit Chlorwasser versetzt, bis intensiv gelbliche oder orange Färbung eingetreten und mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt. Letztere Flüssigkeiten entziehen das Brom der wässrigen Lösung, indem sie selbst tief orange Farbe annehmen: ein Ueberschuss von Chlor macht die Färbung wieder heller, weil Chlorbrom entsteht. Schwefelkohlenstoff lässt nach Fresenius<sup>1)</sup> noch in 10 CC. einer Lösung von 1:30000 Brom erkennen, Chloroform 1:20000.

2. Ein anderer Theil der wässrigen Lösung der geglühten Masse wird mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es muss ein fast farbloser käsiger Niederschlag entstehen, der sich am Lichte dunkel färbt, der in verdünnter Salpetersäure nicht und in Aetzammoniak schwer löslich ist und, mit Chlorwasser übergossen, das Brom an die überstehende Flüssigkeit abgiebt. Wird anstatt des salpetersauren Silberoxydes salpetersaures Quecksilberoxydul angewendet, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, der ebenfalls in Salpetersäure unlöslich ist, sich aber in Chlorwasser mit gelbbranner Farbe löst.

§. 121. Als *Corpus delicti* kann man etwas Bromsilber aufbewahren.

§. 122. Wollte man das Brom quantitativ bestimmen, so könnte man den aus einer bekannten Menge des Objectes nach §. 120. 2. dargestellten Silberniederschlag, nachdem er genügend ausgewaschen und bei 100° getrocknet worden, wägen. 100 Theile des Niederschlages entsprechen 42,54 Theilen Brom. Wäre neben Brom auch Chlor im Destillate gewesen, so würde auch dieses einen Silberniederschlag gegeben haben; es würde demnach nach der Wägung eine Correctur vorgenommen werden müssen. Man erreicht seinen Zweck, wenn man den Silberniederschlag in eine Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase bringt, den Niederschlag in derselben zum Schmelzen erhitzt und an den Wandungen der Kugel möglichst gleichmässig vertheilt. Man tarirt dann die wieder erkaltete Kugelröhre, erhitzt dieselbe später wieder, bis der Inhalt geschmolzen und leitet dann einen Strom trocknen Chlorgases hindurch. Nach etwa 20 Minuten wird der Chlorstrom unterbrochen, das in der Röhre vorhandene Chlor durch atmosphärische Luft verdrängt, die Röhre abgekühlt und gewogen. Das Durchleiten von Chlor wird später unter ähnlichen Bedingungen so lange wiederholt, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen gleiche Resultate ergeben haben. Das Brom des Niederschlages ist nun durch Chlor vollständig ersetzt und da sich die Atomgewichte dieser Elemente wie 80:35,5 verhalten, der Inhalt der Kugelröhre dem entsprechend leichter geworden. Multiplicirt man die beobachtete

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch., Jg. 1, p. 46 (1862).

Gewichtsabnahme mit 4.223, so bekommt man als Produkt die Menge des vorhandenen gewesenen Bromsilbers.

Sollte eine zu untersuchende Substanz einmal sehr viel Chlor und nur wenig Brom enthalten, so kann man durch fractionirte Fällung einen an Brom reicheren Niederschlag erzielen. Die ersten Mengen von salpetersaurem Silberoxyd, die in die Flüssigkeit gelangen, fällen nur Brom, erst nachdem alles Brom in den Niederschlag gelangt ist, wird auch Chlor gefällt.

§. 123. Die Bromide, von denen namentlich das in der Medicin angewendete Bromkalium<sup>1)</sup> und Bromnatrium, ferner auch die zu photographischen Zwecken benutzten Bromide des Zinks und Kadmiums zu nennen sind, würden sich durch Digestion mit Wasser dem Objecte entziehen lassen, sie müssen bei der Destillation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Brom abgeben. Die Basen der beiden letztgenannten Salze werden schon bei der Untersuchung auf unorganische Gifte gefunden. Bromsaure Salze werden in ihren Wirkungen mit den entsprechenden chlorsauren Salzen übereinstimmen, doch haben sie bisher keine practische Bedeutung erlangt.<sup>2)</sup>

§. 124. Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, rothbraun gefärbt. Es erstarrt zwischen  $-18^{\circ}$  und  $-25^{\circ}$  zu krystallinischen Massen, die dem Jod ähneln. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entlässt es rothen Dampf, sein Siedepunkt aber liegt bei  $+47^{\circ}$ . Brom riecht dem Chlor ähnlich; sein Dampf ist irrespirabel. In Wasser ist es etwas löslich (etwa in 33 Theilen von  $15^{\circ}$ ). Die Lösung ist röthlichgelb gefärbt, sie setzt unterhalb  $+4^{\circ}$  krystallinisches Bromhydrat ab. Die Aetherlösung ist noch gelb gefärbt, wenn man mit 10 CC. wässriger Lösung schüttelt, die 1:10000 enthält. Früher wurde meistens diese Aetherprobe beim Nachweise des Broms benutzt, jetzt wählt man Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, da ihre Lösungen intensiver gefärbt sind. Reines Brom färbt Amylum nicht; enthält das Brom Spuren von Jod, was meistens der Fall ist, so färbt es das Amylum gelbbraun. Mit Kalihydrat entfärbt sich Brom, indem Bromkalium und bromsaures Kali entstehen.

Kalium bromatum krystallisirt in Würfeln. Es ist in Wasser leicht und auch in Weingeist löslich. Die wässrige Lösung schmeckt salzig.

Zink- und Kadmiumbromid sind beide farblos, leicht löslich, äusserst hygroskopisch. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Eindampfen leicht, indem etwas Bromwasserstoff abdunstet und basische Bromide zurückbleiben.

Mit Chlor verbindet sich das Brom zu Chlorbrom. Dasselbe bildet eine rothgelbe Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur rothe Dämpfe entlässt. In Wasser ist es leichter löslich, als Brom. Die Lösung setzt bei  $0^{\circ}$  ebenfalls krystallinisches Hydrat ab. Mit Kalihydrat giebt es bromsaures Kali und Chlorkalium.

### J o d.

§. 125. Auch dieses Element ist bisher nicht gerade häufig zu absichtlichen Vergiftungen verwendet worden, nur einige Selbstmorde mit Jodlösungen finden sich in der Literatur verzeichnet. Zufällige Vergiftungen sind bei der reichlichen Verwendung, die das Jod zu medicinischen Zwecken, in der Photographie und in den chemischen

<sup>1)</sup> Ueber Vergiftung mit Bromkalium siehe Gaz. hebdom. de Méd. Jg. 1868, No. 17 und Boston med. a. surg. Journ., Jg. 1868, p. 282. — Nach Einführung in den Körper werden die Bromide nur langsam wieder durch den Harn eliminiert. Vergl. an ersterer Stelle und in den Compt. rend. T. 70, p. 882 (Jg. 1870).

<sup>2)</sup> Vergl. Rabuteau Gaz. hebdom. de Méd. Jg. 1868, No. 5, S. u. 17.

Laboratorien gefunden, häufiger vorgekommen. Derartige Vergiftungen sind sowohl nach unmässig innerlichem Gebrauch, als auch nach Inhalation von Joddämpfen, sowie endlich nach unvorsichtiger äusserlicher Anwendung (Jodtinctur etc.) beobachtet. Ausser dem freien Jod und den gebräuchlichen medicinischen Präparaten, in denen dieses vorhanden (Tinctura jodi, Lugolsche Jodsolution, d. h. Jod mit Hülfe von Jodkalium in Wasser gelöst, ferner Jodglycerin etc.), würden hier noch eine Anzahl von Verbindungen des Jodes zu nennen sein, die ebenfalls in Medicin oder Technik Benutzung gefunden haben. Diese letzteren lassen sich in drei Gruppen bringen. 1. solche, in denen das Jod so schwach gebunden ist, dass es leicht frei wird und deren Wirkung deshalb derjenigen des freien Jodes gleichkommt, z. B. Bromjod, Chlorjod, Jodschwefel, Amylum jodatium; 2. solche, in denen das Jod noch mit einem gesundheitsgefährlichen Metalle verbunden ist und bei denen die Wirkung demnach als eine combinirte bezeichnet werden muss (Jodzink, Jodkadmium, Quecksilberjodür und Quecksilberjodid); endlich 3. solche, die in kleineren Dosen ohne Nachtheil ertragen werden, die deshalb bei einer Vergiftungsuntersuchung nur dann Beachtung finden können, wenn sie in sehr grossen Quantitäten angetroffen werden (Jodammonium, Jodnatrium).

§. 126. Bei Vergiftungen<sup>1)</sup> mit Jod oder dessen Lösungen findet man die betroffenen Körpertheile meistens dunkelbraun gefärbt. Hände und Lippen zeigen, wohin etwas des Giftes gelangte, diese Färbung, und wenn dieselbe auch an den der Luft ausgesetzten Körpertheilen allmählig schwindet, so bleibt sie doch während einiger Stunden unverkennbar. Auch die erbrochenen Massen sind bei solch einer Vergiftung häufig gelbbraun gefärbt. Finden sich in denselben zugleich stärkemehlhaltige Substanzen, so bedingen diese eine bläuliche Färbung, die dem entstandenen Jodamylum zukommt.

Der Tod erfolgt bei der acuten Jodvergiftung unter den Erscheinungen der Gastroenteritis. Bei der Section findet man die Schleimhaut des Darmes ebenfalls theilweise noch gefärbt, theilweise bereits abgestossen und mit Geschwüren versehen, deren Ränder oft noch die braungelbe Farbe zeigen. Das als freies Jod eingeführte Gift wird wohl als solches kaum in die Blutcirculation gelangen, sondern erst nach seiner Umwandlung in Jodnatrium oder Jodkalium, neben denen dann auch ein jodsaures Salz der betreffenden Basis entstehen wird. Würde bei einer Intoxication mit Jod kein tödtlicher Ausgang erfolgen, so würde man auch erwarten dürfen, dass das Gift in Form der eben bezeichneten Verbindungen aus dem Körper abgeschieden werde. Rees u. A. haben in der That auch jodsaures Salz im Harn aufgeunden, was sich aber nicht recht in Einklang bringen lässt mit der Erfahrung

<sup>1)</sup> Ueber die Toxicologie des Jods vergl. namentlich Rozsahegyi im Jahresh. f. Pharmacie und Toxicologie Jg. 1878, p. 564 ff. Eine Vergiftung mit Jodtinctur siehe Apoth. Zeitung Jg. 1887, No. 97, desgl. Jahresh. f. Pharm. Jg. 1886, p. 419.

Rabuteau's, derzufolge in den Körper gebrachte Jodate zu Jodüren reducirt und in dieser Form excrenirt werden.<sup>1)</sup> Ein Theil des Jodes wird bald nach geschehener Einführung in den Körper im Harn nachweisbar sein; auch der Schweiß wird bald bemerkbare Mengen desselben enthalten. Die Abscheidung des Jodes aus dem Körper vollendet sich aber nur langsam. Die meisten Secrete des Körpers: Speichel, Galle, Milch, Fruchtwasser enthalten in solchen Fällen Jodverbindungen, und so kommt es, dass das mit einzelnen dieser in den Tractus intestinalis secernirte Jodid mehrmals wieder ins Blut aufgenommen, theilweise mit dem Harn, theilweise mit den Secreten wieder zur Abscheidung gelangt. In den Faeces kommen Jodverbindungen meistens wohl nur in geringer Menge vor. Aus dem Gesagten geht hervor, wie wichtig es ist, bei einer Jodvergiftung ausser dem Dartractus auch einzelne andere Körpertheile, namentlich die drüsigen Organe: Leber, Pankreas, Nieren etc. in Untersuchung zu ziehen.

Bei einer Vergiftung mit Jodverbindungen schädlicher Schwermetalle wird bald die Wirkung des Jodes, bald die des Metalles prävaliren; es lässt sich über dieselben kaum etwas Allgemeines sagen, auch hier ist es wahrscheinlich, dass die Jodverbindung wenigstens zum Theil zersetzt und das Jod als Natrium- oder Kaliumjodid resorbirt werde. Man wird auch hier den Harn und (nach dem Tode) die drüsigen Organe auf diese Verbindungen prüfen müssen.

Wenn einmal eine sehr concentrirte Lösung eines in die dritte Gruppe gehörigen Jodides (Jodkalium, Jodnatrium, Jodammonium, Jodcalcium, Jodmagnesium etc.) in den Magen gelangte, so wäre Intoxication denkbar. Man hätte, falls der Tod erfolgte, eine starke Hyperämie der Magen- und Darmwandung zu erwarten. Auf die chronische Vergiftung mit diesen Verbindungen einzugehen, würde unsere Aufgabe übersteigen, auch für erstere ist zu bemerken, dass sich die völlige Abscheidung des Jodes durch Harn, Schweiß etc. erst innerhalb mehrerer Tage, ja mitunter noch langsamer vollendet.

§. 127. Von Jod kommen, wenn es überhaupt als normaler Körperbestandtheil aufgefasst werden darf, für gewöhnlich so geringe Mengen im Körper vor, dass diese geradezu vernachlässigt werden können.<sup>2)</sup> Ueber den Nachweis längere Zeit nach dem Tode gilt das vom Brom Gesagte.

<sup>1)</sup> A. a. O. Binz behauptet, dass das im Körper zunächst entstehende Jodat immer mehr reducirt werde und zuletzt im Harn als Jodid erscheine (Arch. f. exper. Pathol. B. 13, p. 139. 1880 u. B. 8, p. 309. 1878). Vergl. auch Möller, Pharm. Unters. über Jodoform und Jodsäure. Bonn 1877.

<sup>2)</sup> Ueber den Gehalt der Luft, des Wassers, Brodes, der Milch, der Eier etc. an Jod vide Nadler im Journ. f. pract. Chem., Bd. 99, p. 183. Wenn N. auch nur für Zürich nachgewiesen hat, dass dort gewöhnlich in den genannten Substanzen kein Jod constatirt werden kann, und wenn damit die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass an andern Orten das Jod in ihnen auftritt, so ist seine Untersuchung doch insofern wichtig, als sie wenigstens völlige Abwesenheit in bestimmten Localitäten erwiesen hat.

§. 128. Zur Untersuchung auf Jod eignen sich ausser Speiseresten, Erbrochenem, Contentis namentlich auch die Secrete einzelner Drüsen (Speichel etc.). Man hat sich, wie beim Brom, zunächst zu überzeugen, ob das Object für sich noch Jod abgebe. Letzteres würde, wo es in grösseren Mengen vorhanden, an der blau violetten Farbe seines Dampfes, wo es in geringerer Menge anwesend, an der blauen Färbung erkannt werden, welche die sich entwickelnden Dämpfe einem mit Stärkemehlkleister getränkten Papierstreifen ertheilen. Eine Extraction der fraglichen Massen mit Schwefelkohlenstoff kann ich nur dann empfehlen, wenn dieselben trocken sind, also z. B. wenn ein Pulver zur Untersuchung vorliegt. Findet man so kein freies Jod mehr, und das wird fast immer so sein, so ist weiter auf chemisch gebundenes Jod in ähnlicher Weise, wie beim Brom, zu untersuchen. Ebenso, wenn man parenchymatöse Organe, Harn und dergl. zu prüfen hat. Es ist hier zu empfehlen, die zu untersuchenden Massen zunächst durch Glühen unter Zusatz von Natriumnitrat von organischen Stoffen zu befreien. Am besten wird man die bei der Untersuchungsmethode für Kali besprochenen Handgriffe benutzen, muss aber die Temperatur möglichst niedrig halten (§. 530).

Man kann den nach Zusatz von Natriumnitrat erhaltenen Verpuffungsrückstand mit überschüssiger Kohle mengen und glühen. Die erkaltete Salzmasse wird mit Alkohol ausgezogen, welcher Jodnatrium und — was allerdings hier schon zerstört sein müsste — jodsaures Natron löst. Der Alkoholauszug wird verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Man kann die Oeffnung der Kochflasche mit einem mit Stärkekleister getränkten Filtrirpapier bedecken, da, wenn bei der Neutralisation mit Schwefelsäure zu hohe Temperatur eintritt, mit der sich entwickelnden Kohlensäure zugleich Joddämpfe frei werden, welche an der eintretenden Blaufärbung des Papiers noch erkannt werden können. Will man einen vorläufigen Versuch auf Jod anstellen, so mische man einen Theil der mit Säure übersättigten Lösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid, oder mit wenig rauchender Salpetersäure, die man mit Hülfe eines Glasstabes in die Flüssigkeit bringt, oder mit einigen Tropfen Chlorwasser oder rauchender Salpetersäure und schüttele mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Die beiden Flüssigkeiten lösen das freigemachte Jod mit violett-rother Farbe auf, die deutlich hervortritt, so wie sich die zugesetzte Flüssigkeit auf dem Grunde des Reagensglases abgelagert hat. Wäre einmal Brom und Jod gemeinschaftlich vorhanden, so kann man zunächst das Jod sichtbar machen, wenn man mit möglichst wenig Chlorwasser, oder Eisenchlorid, besser mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure versetzt. Auf Zusatz von mehr Chlorwasser unter gleichzeitigem Umschütteln wird dann die Reaction des Jodes schwinden und die des Broms hervortreten.

§. 129. Den grösseren Theil der mit Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit unterwirft man unter Zusatz von etwas zweifach chrom-

saurem Kali oder von Mangansuperoxyd der Destillation. Die sich entwickelnden Dämpfe müssten, wenn viel Jod vorhanden war, die charakteristische violette Färbung des Joddampfes zeigen, das wässrige Destillat muss braungelb gefärbt sein und — falls viel Jod vorhanden sein sollte — auch noch einen Theil desselben in graphitfarbigen Massen suspendirt enthalten. Letztere darf man dann auch in dem Halse der Kochflasche oder in den Glasröhren erwarten, in denen die abdestillirten Massen sich verdichteten. Beim Schütteln eines Theiles des Destillates mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform ist die schon oben beschriebene Erscheinung zu erwarten, auf Zusatz von vorher abgekühltem Stärkekleister zu einem anderen Theile der destillirten Flüssigkeit die königsblaue Färbung der Jodstärke. Nur wenn soviel Chlor mit in das Destillat übergegangen wäre, dass Chlorjod entstehen konnte, würden diese Reactionen ausbleiben. In diesem Falle muss das Destillat wieder mit soviel reinem Aetzkali versetzt werden, dass es farblos wird, darauf die Flüssigkeit verdunstet, der Rückstand derselben gegläht, wieder gelöst und nun die nicht zu verdünnte Lösung mit Eisenchlorid (oder Kaliumnitrit und Säure oder Chlorwasser) und Schwefelkohlenstoff (resp. Chloroform) in der obenbeschriebenen Weise geprüft werden. Für diese Probe muss nur gerade soviel Chlorwasser oder Oxydationsmittel zugefügt werden, dass das Jod frei wird; ein Ueberschuss dieser Reagentien führt dasselbe wieder in chemische Verbindung über und hebt die Färbung der Chloroform- und Schwefelkohlenstofflösung auf. Der auf eben beschriebene Weise dargestellte Glührückstand, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, muss mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblichen, mit essigsauerm Bleioxyd und salpetersaurem Thalliumoxydul einen citronengelben, mit Sublimatlösung einen rothen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelbgrünen Niederschlag geben. Doch ist Ueberschuss der Fällungsmittel zu vermeiden. Mit salpetersaurem Palladiumoxydul bildet er schwarzen Niederschlag. Kupferoxydulsalze geben einen weissen Niederschlag. Für die Untersuchung von Harn auf Jod gilt Aehnliches, wie für die Untersuchung dieser Flüssigkeit auf Brom. Auch hier darf man nie im Harne selbst das Jod durch Chlorwasser frei machen und durch Chloroform etc. ausschütteln wollen.

§. 130. Hätte man sehr wenig Jod neben viel Chlor zu erwarten, so könnte man den Glührückstand, den man aus dem mit Kali versetzten Destillate erhalten hat, nachdem er in Wasser gelöst, mit Salpetersäure schwach angesäuert worden, mit wenig salpetersaurem Silberoxyd versetzen. Jod wird bei fractionirter Fällung früher als Chlor und als Brom gefällt. Das entstandene Jodsilber ist in Aetzammoniak sehr schwer löslich, wird aber beim Erhitzen mit mässig concentrirter Salpetersäure zersetzt und gelöst, indem die Flüssigkeit bräunlich gefärbt wird. Mit kohlensaurem Natron stark gegläht, muss das Jodsilber zu Silber und Jodnatrium zerlegt werden, welches letztere mit Wasser ausgezogen wird und aus dem man, nachdem man mit Schwefelsäure neutralisirt, das Jod durch die

obengenannten Stoffe frei machen kann, um es dann mit Schwefelkohlenstoff (Chloroform) oder Stärkemehlkleister zu constatiren. Endlich könnte man aus einem chlorreichen und jodarmen Glührückstande, nachdem man denselben in reichlich Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach übersättigt hat, durch Palladiumchlorür oder salpetersaures Palladiumoxydul das Jod fällen. Der schwarzbraune Niederschlag von Palladiumjodür muss aber aus sehr verdünnter Lösung gefällt werden. Er giebt beim Glühen Palladiummetall und Joddämpfe. Chlor und Brom werden von Palladiumoxydulsalzen aus verdünnter Lösung nicht gefällt. Auch durch Thallium- und Bleisalze muss Jod aus sehr verdünnter Lösung der Jodide niedergeschlagen werden.

§. 131. Als Corpus delicti reiche man bei einer Vergiftung mit Jod etwas von dem Jodsilberniederschlage ein, oder, wenn ein Destillat erhalten wurde, in welchem freies Jod anwesend ist, eine Probe desselben, die man in eine Glasröhre einschmilzt.

§. 132. Der Niederschlag von Jodpalladium, aus einer bekannten Menge des Objectes dargestellt, kann auch benutzt werden, um Jod quantitativ zu bestimmen. Man filtrirt zu diesem Zwecke nach 24 stündigem Stehen durch ein tarirtes Filter aus schwedischem Papier ab, süsst anfangs mit Wasser, später mit Alkohol und endlich mit Aether aus, trocknet bei 70°, höchstens 80° C. und wägt. Später kann man das Filter verbrennen, glühen und das reducirte Palladiummetall wägen. 100 Theile Palladiumjodür entsprechen 68,67 Theilen Jod; 100 Theile reducirtes Palladium sind = 259 Theilen Jod. Zur quantitativen Bestimmung von Jodiden im Harn hat Hilger<sup>1)</sup> Titriren mit einer Lösung von Palladiumchlorür, von der 10 CC. = 0,0119 Grm. Jod sind, empfohlen. 10—20 CC. derselben werden in einem Glaskolben mit Glasstöpsel im Wasserbade erwärmt und nach und nach mit dem durch Salzsäure angesäuerten Harn versetzt, bis alles Palladium als Jodür ausgefällt worden. Um letzteren Punkt zu finden, wird von Zeit zu Zeit filtrirt und das Filtrat geprüft. Aus der Menge verbrauchten Harnes wird schliesslich der Jodgehalt desselben berechnet.

Wäre Brom vorhanden, so würde bei Einwirkung von Chlor aus dem Silberniederschlage mit dem Brom auch das Jod eliminirt werden; man müsste, damit die Brombestimmung (§. 122) richtig ausfällt, deshalb das Filtrat vom Jodpalladium anwenden, um den Silberniederschlag (fractionirte Fällung) herzustellen. Dies Filtrat muss aber zuvor durch Schwefelwasserstoff vom Palladium, und durch schwefelsaures Eisenoxyd von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit werden. Ist Chlor, Brom und Jod zusammen anwesend, so würde man natürlich aus einer anderen Menge der zu untersuchenden Substanz einen Silberniederschlag darstellen und wägen müssen, der das Gesamtquantum dieser drei Stoffe enthält und der nach Abzug der

<sup>1)</sup> N. Rep. f. Ph., Bd. 23, p. 298 (1874). Siehe übrigens Pecirka in der Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 7, p. 491 (1883) und Harnack ib. Bd. 8, p. 164 (1884).

berechneten Menge von Brom- und Jodsilber als Rest die Menge des vorhandenen Chlorsilbers ergeben würde. 100 Theile Chlorsilber entsprechen 24,72 Theilen Chlor, 100 Theile Jodsilber 54,04 Theilen Jod.

§. 133. Die in §. 128 angegebene Abscheidungsmethode (Glühen mit Alkali etc.) würde auch das in Jodiden vorhandene Jod zum Nachweis bringen. Die in §. 129 beschriebenen Reactionen des Glührückstandes gelten auch für die in Wasser löslichen Jodide, falls dieselben etwa dem Objecte durch Digestion mit Wasser entzogen sein sollten; unterjodige Säure, Jodsäure, Ueberjodsäure und deren Salze sind vorläufig ohne praktisches Interesse.

§. 134. Für die Annahme, dass ein auf der Haut oder auf Kleidungsstücken vorhandener Flecken durch Jod entstanden, spricht, dass ein solcher Flecken, der Luft ausgesetzt, bald freiwillig schwindet, dass man ihn aber schnell durch Befeuchten mit Aetzammoniakflüssigkeit, oder verdünnter Kalilauge, zum Verschwinden bringen kann. Bei letzterer Gelegenheit wird man meistens einen eigenthümlichen Geruch (Jodoform, Hypojodid) wahrnehmen. Die gewonnene Lösung in Kalilauge etc. wird häufig hinreichen, um mit Schwefelsäure, Chlorwasser und Chloroform die Jodreaction zu erhalten.

§. 135. Das Jod bildet bei gewöhnlicher Temperatur blättrig krystallinische Massen, die fast metallglänzend, dem Graphit ähnlich sind. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schmilzt bei 170° C., siedet bei 180° C. Die Farbe des Dampfes ist violett. Joddampf ist irrespirabel. Reines Jod ist in Wasser sehr schwer löslich (in etwa 7000 Theilen), das käufliche Jod, welches mit etwas Chlorjod verunreinigt ist, löst sich leichter. Sehr leicht löst es sich in Wasser, wenn zugleich lösliche Jodmetalle (Jodkalium), oder Jodwasserstoffsäure vorhanden. Die Farbe der wässrigen Lösung ist braun. Alkohol löst Jod viel leichter als Wasser, ebenso Aether. Die alkoholische Tinctur ist braun. Beim Schütteln mit Quecksilber wird das Jod entzogen, die Flüssigkeit entfärbt. Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen mit violetter Farbe und entziehen das Jod einer wässrigen Solution. Wässrige Lösung des Jodes wird durch Stärkekleister gebläuet; in der Wärme schwindet die blaue Farbe des Jodklisters. Die Grenze der Empfindlichkeit für die Amylumreaction dürfte bei 500,000facher Verdünnung erreicht sein. Die Reaction mit Schwefelkohlenstoff resp. Chloroform wird die erstgenannte noch übertreffen (Kösthöfer giebt 1 : 3000000 an). Kali- und Natronlauge lösen Jod zu farbloser Solution, in der sich neben Jodkalium jodsaures Kali befindet.

Das mitunter zu arzneilichen Zwecken benutzte Jodamylum ist ein schwarzblaues Pulver, lässt (frisch bereitet) unter dem Mikroskop die Form der dazu verbrauchten Amylumsorte erkennen, zersetzt sich aber allmählig, indem das Amylum seine Form einbüsst und wahrscheinlich in eine dem Dextrin ähnliche Substanz verwandelt wird. Beim Erhitzen entlässt das Jodamylum Jod.

Der in der Medicin benutzte Jodschwefel enthält das Jod so lose gebunden, dass man die Substanz fast nur als ein mechanisches Gemenge auffassen darf. Er ist strahlig krystallinisch, graphitfarben, in Wasser schwer löslich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur dunstet er Jod ab.

Jodkalium krystallisirt in wasserfreien Würfeln. Reines Salz ist luftbeständig. Es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur im Wasser leicht löslich (1 Theil in 0,735 Theilen von 12,5° C.). Auch Weingeist löst es ziemlich leicht (1 Theil bedarf bei 12,5° C. 5,5 Theile Weingeist von 0,85 spec. Gew. und 40 Theile absoluten Alkohols). Die wässrige Lösung schmeckt kühlend salzig, sie zersetzt sich allmählig an der Luft, indem Jod frei wird. Chlorwasser, salpetrige Säure, Schwefelsäure in Gemeinschaft mit chloresurem Kali oder Mangan-superoxyd machen, theils schon in der Kälte, theils beim Erwärmen, Jod daraus frei.

Das Jodnatrium ist leicht zerfliesslich, auch in Alkohol leicht löslich und weit leichter zersetzlich, als das Kaliumsalz.

Das Jodammonium bildet ein weisses, dem Salmiak ähnliches Pulver; beim Aufbewahren zersetzt es sich leicht und wird von ausgeschiedenem Jod braun.

Jodmagnesium ist äusserst hygroskopisch, leicht zersetzlich. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich theilweise unzersetzt, theilweise zersetzt es sich (das wasserhaltige), indem Jod frei wird. Dieses Salz und das Jodnatrium sind die Verbindungsformen, in denen sich das Jod in Mineralwässern, in der Asche von Seethieren etc. vorzugsweise findet.

Jodzink und Jodkadmium sind ebenfalls sehr hygroskopisch, leicht zersetzlich; ihr Verhalten in der Wärme ist dem des Jodmagnesiums analog.

Eisenjodür wird in verschiedenen Formen zu Heilzwecken benutzt (Syrupus ferri jodati, Ferrum jodatum saccharatum etc.). Es ist farblos, leicht löslich, leicht zersetzlich.

Jodblei ist in kaltem Wasser sehr schwer (in 1562 Theilen), in warmem leichter (in 194 Theilen) löslich. Das zu medicinischen Zwecken angewendete ist citronengelb, amorph, das beim Erkalten einer heiss bereiteten Lösung sich ausscheidende tritt in goldglänzenden Krystallen auf. Mit saurem, schwefelsaurem Kali in Glasröhrchen erwärmt, muss es Joddämpfe entwickeln.

Quecksilberjodür bildet ein gelbgrünes, in Wasser, auch in Alkohol schwer lösliches Pulver, welches aber schon beim Aufbewahren zu Jodid und Quecksilber zerfällt, ebenso beim Erwärmen, selbst wenn man nur mit Wasser oder Alkohol erhitzt. Beim Glühen mit Soda im Glasröhrchen muss es Quecksilberbeschlag geben, indem zugleich Jodnatrium entsteht.

Quecksilberjodid, so wie es in der Medicin benutzt wird, bildet ein scharlachrothes amorphes Pulver; es kann aber auch als gelbe krystallinische Modification auftreten (2- und 2gliedrig), z. B. wenn es sublimirt worden. Diese Modification verwandelt sich beim Ritzen oder Reiben in eine rothe krystallinische (Quadratocäeder). Letzteres Verhalten ist äusserst charakteristisch, so dass man schon hieran das Salz erkennen kann. In Wasser ist Quecksilberjodid schwer löslich, leichter löslich in Alkohol (Lösung farblos), sehr leicht und farblos löst es sich in wässriger Lösung von Jodkalium oder Jodnatrium. Es ist ziemlich beständig, wird z. B. von mässig concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure nur wenig angegriffen. Mit Soda geglüht, giebt es einen Quecksilberbeschlag, mit saurem schwefelsaurem Kali erhitzt, Joddämpfe.

#### e. Vergiftung mit Phosphor.

##### Phosphor.

§. 136. Seitdem die Industrie der Phosphorzündhölzchen sich allmählig immer mehr ausgebreitet und das grosse Publicum auch durch die Verwendung des Phosphors als Rattengift Kenntniss von den stark giftigen Wirkungen dieses Elementes erlangt hat, haben sich die Vergiftungen -- Giftmorde an Anderen und Selbstmorde -- mit demselben schnell vermehrt.

§. 137. Für den Arzt sowohl, als den Chemiker ist der Nachweis einer acuten Phosphorvergiftung leicht zu führen, wenn sie ihre Beobachtungen zu rechter Zeit anstellen können, unmöglich, wenn die rechte Zeit versäumt ist. Kann der Arzt gleich nach geschehener Intoxication einen Kranken beobachten, dann wird ihn schon der phosphorische Geruch, der dem Athem, der phosphorisch leuchtende Rauch, der etwa erbrochenen Massen, später mitunter auch den Faeces und selbst dem (meist gallenfarbstoff- und eiweisshaltigem)

Harne entströmt, ausser Zweifel über die Natur des Giftes lassen. Kann er die Section zu rechter Zeit anstellen, so wird er denselben Geruch und dasselbe Leuchten beim Oeffnen der Leibeshöhle, des Magens und der übrigen Theile des Darmes in den seltensten Fällen vermissen. Und selbst wenn diese fehlen sollten, werden die Erscheinungen localer Irritation an der Magen- und Darmwandung, die im Ganzen das Bild einer Gastroenteritis darbieten (Schwellung der bläulich-schieferfarben tingirten Schleimhäute — trübe Schwellung nach Virchow — Ecchymosen, manchmal Excoriationen und Ulcerationen), nufehlbar die Vermuthung einer Phosphorintoxication aufdrängen. Diese letztbezeichneten Symptome finden sich selten im Verlaufe des ganzen Darmrohres, öfter nur an einzelnen Stellen desselben, mitunter deutlicher an den Magenwandungen, häufiger an den Wandungen des Duodenum als an den tiefer gelegenen Theilen des Tractus intestinalis. Zu diesen Symptomen würden sich noch als mindestens eben so wichtige Anzeichen solche gesellen, welche auf eine Affection der Leber deuten: die fettige Degeneration derselben, der Icterus, der in den meisten Fällen mehr oder minder deutlich entwickelt ist. Eine fettige Degeneration<sup>1)</sup> wie in der Leber findet sich, namentlich bei langsamem Verlauf der Vergiftung, noch im Herzmuskel und einigen anderen Körpertheilen, dieselbe kann indessen auch fehlen und bei Arsen- und Antimonvergiftungen, bei chronischer Alkoholvergiftung etc. vorkommen. Jäderholm beschrieb einen schnell tödtlich endenden Vergiftungsfall, wo alle specifischen Veränderungen im Darm, Magen etc. fehlten, trotzdem Phosphor nachgewiesen wurde.

§. 138. Die Entzündungserscheinungen, wie sie sich im Darne finden, wollen Munk und Leyden<sup>2)</sup> auf eine Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure, auf eine Aetzung durch das entstandene Oxydationsprodukt zurückführen. Indessen widersetzt sich Phosphor im Darmtractus der Oxydation sehr lange; es wird, wenn Zeit dazu, nicht allein ein beträchtlicher Theil unoxydirt mit den Faeces aus dem Körper eliminirt, sondern es unterliegt auch keinem Zweifel mehr, dass Phosphor, trotz seiner Schwerlöslichkeit im Wasser, durch Vermittlung der Galle<sup>3)</sup> als solcher in's Blut übergeht. Aus diesem wird er wenigstens theilweise unoxydirt mit der expirirten Luft, dem Harne und Schweisse wieder fortgeschafft. Letzteres erklärt das phosphorische Leuchten, welches das Blut und die genannten Excrete mitunter erkennen lassen, und die Fähigkeit des Phosphorharnes, mit

<sup>1)</sup> Vergl. Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1886, p. 308 (Ref.).

<sup>2)</sup> „Die acute Phosphorvergiftung“, Berlin 1865. Hirschwald.

<sup>3)</sup> Hartmann, „Die acute Phosphorvergiftung“, Inaugural-Dissert., Dorpat 1866. Ueber die Resorption des Phosphors ist ferner zu vergleichen: Schuchardt, Arch. f. rat. Med., Bd. 8 (N. F.), p. 235; Vohl in d. Berlin. klin. Wochenschr. 1865, No. 32 und 33; Husemann, Götting. gel. Anz., 1865, und Husemann und Murné, ibid. 1866; Dybkowsky in den Tübing. med. chem. Untersuch., H. I, p. 49. H. Meyer im Arch. f. exp. Pathol., B. 14, p. 313.

Zink und Schwefelsäure Phosphorwasserstoff (siehe §. 143) zu entwickeln. Diese Fähigkeit soll nach Selmi übrigens nicht beim frisch-gelassenen Harn, sondern erst nach 24stündigem Stehen desselben beobachtet werden und es soll nach demselben Autor im Harn eines mit Phosphor Vergifteten eine flüchtige Phosphor haltende Basis vorhanden gewesen sein.<sup>1)</sup>

§. 139. In dem Gesagten ist angedeutet, auf welche Substanzen sich bei vermutheter Vergiftung mit Phosphor die Untersuchung zu erstrecken hat. Erbrochenes, Faeces und Harn können schon vor dem Tode ein Untersuchungsobject abgeben. Nach dem Tode ist zunächst der Inhalt des Magens und Darmes, dann aber auch Leber, Hirn und Blut besonders zu berücksichtigen. Sollte man auch im Magen keinen Phosphor nachweisen können, so darf man sich dadurch nicht abschrecken lassen, auch den Darm und selbst die untersten Theile desselben zu untersuchen. Ich war bei einer Analyse betheiligt, bei der nur im Coecum, hier aber mit grösster Evidenz, moxydirter Phosphor dargethan werden konnte.<sup>2)</sup> Man darf bei einer Untersuchung auf Phosphor sich ferner niemals darauf beschränken, den Inhalt des Darmrohres in Arbeit zu nehmen, sondern man muss auch die Wandungen desselben mit berücksichtigen. Die fein vertheilten Partikelchen, in denen das Gift in der Zündmasse der Schwefelhölzchen und in der Phosphorlatwerge vorliegt, haften sehr fest an den Wandungen des Darmes.

§. 140. Bei chronischen Phosphorvergiftungen, wie sie in Phosphor- und Zündhölzchen-Fabriken vorkommen, braucht der Chemiker dem Gerichtsarzte keine Unterstützung zu gewähren, da die Ursache der Erkrankung a priori bekannt ist.

§. 141. Für den Chemiker gilt es als Regel, möglichst bald die Untersuchung auf Phosphor anzustellen, da derselbe eben immer doch ein leicht oxydirbares Gift ist, welches, besonders wenn einmal die betreffenden Organe aus dem Körper fortgenommen sind, nur kurze Zeit vor Oxydation zu schützen ist. Bleibt die Leibeshöhle geschlossen, so kann sich der im Darmtractus vorhandene Phosphor allerdings ziemlich lange, selbst Wochen lang, unverändert halten. Der oben erwähnte Nachweis des Phosphors geschah in einer bereits mehrere Wochen beerdigt gewesenen und wieder exhumirten Leiche.<sup>3)</sup> Vielleicht, dass in diesem Falle Fettablagerungen in der Umgebung des Darmes zur Conservirung des Giftes beigetragen haben. Auch erbrochene

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. Jg. 1880, p. 253 u. Mem. dell' Acad. d. sc. di Bologna. T. 4. — Wenn übrigens die Beobachtungen Selmi's ebenso unrichtig wie die Citate aus meinen Arbeiten, die er bei dieser Gelegenheit zum Besten giebt, so würden für mich seine Auslassungen wenig Gewicht haben. Wo habe ich behauptet, dass Untersuchungen von Faeces und Harn bei Phosphorvergiftung ohne Werth sind? —

<sup>2)</sup> Siehe auch Jäderholm in der Hygiea, Jg. 1873, p. 303.

<sup>3)</sup> Pharm. Ztschr. f. Russl., Jahrg. 2, p. 87 (Anmerk.). Den Fällen, wo Phosphor eine Zeitlang nach dem Tode in Leichentheilen dargethan wurde, haben Medicus (23 Tage p. m. beim Huhn), Müller u. Fischer (8 Wochen beim

Massen, wenn sie aufbewahrt worden, gestatten oft noch ziemlich lange die Erkennung des Phosphors. Phosphorbrei, der allmählig an der Luft austrocknete, giebt selbst nach Monaten, wenn er mit Wasser wieder aufgeweicht worden, die phosphorisch leuchtenden Dämpfe, weil sich hier allmählig eine feste Oberfläche bildet, welche das Eindringen des Sauerstoffs hindert. Ist einmal der Phosphor völlig oxydirt worden, dann ist ein chemischer Nachweis der geschehenen Vergiftung unmöglich. Man würde ihn dann als Phosphorsäure aufsuchen können, aber diese ist selbst ein constanter Bestandtheil des thierischen Körpers und der Nahrungsmittel, mit denen derselbe erhalten wird.<sup>1)</sup>

§. 142. Man hat mehrmals die Frage aufgeworfen, ob bei der Fäulniss organischer Stoffe nicht Phosphor oder phosphorisch leuchtende Verbindungen desselben (Phosphorwasserstoff) entstehen können. Liesse sich diese Frage mit Ja beantworten, so würden die Nachweisungs-methoden, die uns beim Aufsuchen des Phosphors bisher gedient haben und die wir weiter unten besprechen wollen, unbrauchbar sein. Ich kann zur Beantwortung dieser Frage nur sagen, dass, so oft man auch in Fäulniss befindliche thierische und pflanzliche Stoffe der verschiedenartigsten Abstammung einer Untersuchung unterworfen, man niemals Reactionen, wie sie der mnoxydirte Phosphor oder Phosphorwasserstoff giebt, mit Sicherheit beobachtete.

§. 143. Der Nachweis des Phosphors ist so zu führen, dass man sich bemüht, aus dem Untersuchungsobjecte entweder das Gift in Substanz oder mindestens leuchtende Dämpfe, oder endlich das zuerst entstehende Oxydationsprodukt des Phosphors, die phosphorige Säure, abzuscheiden. Man erreicht den ersten Theil dieser Aufgabe, nach Mitscherlich<sup>2)</sup>, durch eine Destillationsprobe, der man das gehörig zerkleinerte Object nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure unterwirft. Da der Phosphor sich aus der erwärmten Flüssigkeit mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und da gerade die unter diesen Umständen aufsteigenden Dämpfe sehr deutlich phosphoresciren, so ist die Destillation in Apparaten vorzunehmen, die ein genaues Beobachten der aufsteigenden Dämpfe gestatten, und in Räumen, von denen man möglichst alles fremde Licht fern hält. Die Erhitzung nimmt man in einer ziemlich geräumigen Kochflasche vor, und man kann zur

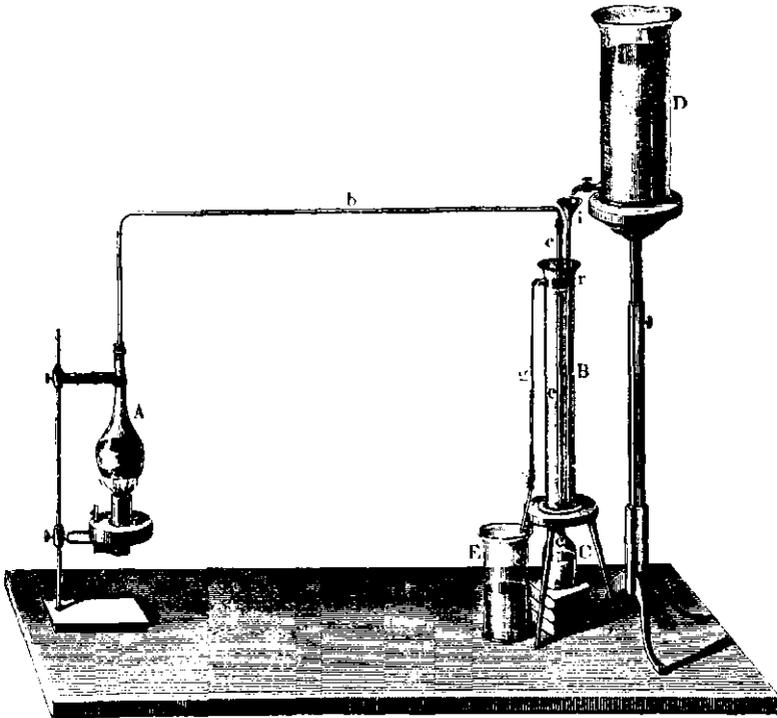
Meerschweinchen), Hessler (bis 15 Wochen bei Kaninchen) neue hinzugefügt. Letzterer zeigt an Versuchen mit Thieren namentlich den Einfluss grösserer oder geringerer Durchlüftung des Bodens, in dem die Leichen lagen. Verpl. auch den später zu citirenden Aufsatz Poleck's, desgl. Weigel in der Pharm. Ztschr. f. Russl., Jg. 1887. p. 609.

<sup>1)</sup> Dieser Satz fand insofern eine Bestätigung, als Lefort im Magen- und Darminhalte versuchte, Phosphor und Phosphorsäure wiederzufinden, wobei er sich natürlich überzeugen musste, dass die Schwankungen im Phosphorsäuregehalte des Magen- und Darminhaltes etc. weit grösser sind als das Plus, welches nach Phosphorvergiftung auftreten kann (Journ. de Pharm. et de Chim. T. 20. p. 59 u. 136. 1874).

<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Ch., Bd. 66, p. 238.

Vermeidung des Ueberschäumens Wasserdampf einleiten, anstatt eine Lampe anzuwenden. Die Condensation geschieht in einem aus Glas angefertigten Kühlapparate nach dem Princip des sogenannten Liebig'schen Kühlers. Der von Mitscherlich u. A. zu diesem Zweck vorgeschlagene Apparat ist in Fig. 2 abgebildet. Die Entwicklung phosphorischer leuchtender Dämpfe beginnt, wenn die Flüssigkeit dem Siedepunkte des Wassers nahe kommt; sehr häufig sieht man bei sehr kleinen Mengen das Spielen der Flamme im Rohre unmittelbar vor der Stelle, wo sich der erste Tropfen des abgedunsteten und hier wieder condensirten Wassers befindet. Mit einem Milligramm Phosphor in

Fig. 2.



200,000facher Verdünnung konnten Fresenius und Neubauer<sup>1)</sup> eine halbe Stunde lang das Leuchten deutlich wahrnehmen. Husemann und Marmé brachten einem Kaninchen 1 CC. Ol. phosphoratum in den Magen und tödteten das Thier nach 5 Stunden. Der nun in Untersuchung gezogene Mageninhalt zeigte das Leuchten deutlich. Sind etwas grössere Mengen Phosphor vorhanden, so findet man im Destillate

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. I, p. 336. Ich mache auf diese sehr instructive Abhandlung hier besonders aufmerksam.

Partikelchen desselben vor. Trotz dieser grossen Empfindlichkeit haften der Methode dennoch einzelne Mängel an. Lipowitz<sup>1)</sup> hat gefunden, dass einzelne Fäulnissprodukte thierischer Stoffe das Leuchten verhindern können; Scheerer erkannte, dass Schwefelwasserstoff und Kreosot gleichen Effect veranlassen, Mitscherlich selbst giebt zu, dass Gegenwart von Alkohol, Aether, Terpentinöl das Leuchten aufhebt, Mankiewicz beobachtete das Gleiche bei Carbolwasser, auch bei Quecksilber- und Kupfersalzen sah man das Leuchten ausbleiben. Würden nun auch, wo irgendwie bedeutende Mengen von Phosphor vorhanden wären, die in's Destillat übergehenden Partikelchen desselben, der Geruch, den das Destillat besitzt, keinen Irrthum aufkommen lassen, so würden doch sehr geringe Mengen sich der Beobachtung entziehen müssen.

Ein anderer Nachtheil der Methode ist der, dass das Leuchten des Phosphors mit einer Oxydation desselben zu phosphoriger Säure zusammenhängt. Man möchte a priori Scheerer<sup>2)</sup> Recht geben, der hervorgehoben, dass kleine Mengen von Phosphor, wenn sie in dem mit Luft gefüllten Raume der Kochflasche zur Oxydation und zum Leuchten gelangen, übersehen werden können und dass das gebildete Oxydationsprodukt theilweise gar nicht ins Destillat gelangen wird. Eine quantitative Bestimmung des Phosphors wird dadurch erschwert. Aus diesem Grunde schlägt Scheerer vor, die Destillation im Kohlensäureströme vorzunehmen und dann später das Leuchten mit der überdestillirten Flüssigkeit, die man mit atmosphärischer Luft schüttelt, sich vorzuführen. Man erreicht seinen Zweck, wenn man in das mit Schwefelsäure angesäuerte Object etwas Kalkspath in kleinen Stückchen bringt und das Erwärmen erst beginnt, nachdem die frei gewordene Kohlensäure aus dem ganzen Apparate die atmosphärische Luft verdrängt hat. So rationell indessen dieser Weg scheint, man wird sich dennoch nicht gern die Annehmlichkeit versagen, in dem engen Glasrohre des Kühlapparates das so sehr charakteristische Leuchten der Phosphordämpfe zu beobachten, umso mehr, als Fresenius bewiesen, dass auch beim spätern Schütteln des Destillates ein Leuchten nicht so deutlich eintritt, als er es bei dem nach Mitscherlich angestellten Versuche beobachtete (ebenfalls 1 Milligr. in 200,000facher Verdünnung). Dagegen wird man sich die Befolgung der Scheerer'schen Modification immer für solche Fälle reserviren müssen, in denen äusserst kleine Quantitäten von Phosphor zum Nachweis kommen, oder in denen eine quantitative Bestimmung desselben vorgenommen werden soll.

Bisher haben wir nur den Fall ins Auge gefasst, dass Phosphor als solcher abgeschieden und erkannt worden. Es bleibt die Frage,

<sup>1)</sup> Anal. f. Phys. u. Chem., Bd. 108, p. 625. Wenn Schwanert behauptet, dass auch Bleisalze das Leuchten verhindern, so wird dem von Beckurts und Tychem widersprochen. Einen Fall, wo Mageninhalt, trotzdem Terpentinöl als Antidot gereicht war, das Leuchten zeigte, beschreibt Laboulière.

<sup>2)</sup> Anal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 112, p. 216.

wie man zu verfahren hat, falls nur noch von dem nächsten Oxydationsprodukte desselben, der phosphorigen Säure, erlangt werden kann <sup>1)</sup>, oder falls man, nachdem man das Leuchten wahrgenommen, durch Nachweis der dabei sich bildenden phosphorigen Säure das Resultat seiner Beobachtungen bestätigen will.

Es ist hier auf eine Methode Scheerer's <sup>2)</sup> hinzuweisen, die wir (§. 15. 5 a) unter die Vorproben aufgenommen. Dämpfe unoxydirten Phosphors und phosphoriger Säure, selbst wenn sie nur spurweise vorhanden sind, reduciren Silbersalze und schwärzen deshalb Streifen schwedischen Filtrirpapieres, die man mit einer Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd getränkt hat. Die Reaction ist so empfindlich, dass, wo sie ausbleibt, man keine weiteren Versuche auf Phosphor anzustellen braucht. In der Möglichkeit solcher negativer Beweisführung liegt der Werth der Scheerer'schen Methode. Dagegen aber können ähnliche Reactionen auch bei Abwesenheit der genannten Stoffe eintreten. Vor Allem würde schon Schwefelwasserstoff, auch Ameisensäure ähnliche Reactionen bedingen. Aus diesem Grunde empfahl Scheerer eine gleichzeitig angestellte Probe auf Schwefelwasserstoff mittelst Bleipapier, welches durch Phosphor und phosphorige Säure nicht gebräunt wird, wohl aber durch Schwefelwasserstoff. Fresenius und Neubauer heben hervor, dass zwar auch durch das bei Gegenwart von Phosphor entstandene Ozon mit Bleizuckerlösung getränktes Papier braun werde, dass aber diese Reaction erst langsam eintrete. Auch ein mit Nitroprussidnatrium, ebenso ein mit arseniger Säure oder mit Brechweinstein getränkter Papierstreifen würden Schwefelwasserstoff anzeigen (§. 102), doch werden alle diese Reactionen wiederum nur beweisen, dass die angestellte Probe unzuverlässig war; sie werden uns in Stiche lassen, falls neben dem Schwefelwasserstoff auch Phosphor oder phosphorige Säure vorhanden ist. Scheerer hat den Umstand, dass die beiden letzteren bei Einwirkung auf Silbersalze Phosphorsäure liefern, benutzen wollen, um diese Frage zu lösen; er hat verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht, um die an dem Papierstreifen entstandene Phosphorsäure zu constatiren. Man soll den Papierstreifen mit Wasser auskochen, das Silber durch Salzsäure fällen, filtriren, im Filtrate durch molybdänsaures Ammoniak die Phosphorsäure aufsuchen. Man soll nach einem anderen Vorschlage mit Königswasser oxydiren und im Filtrate, nachdem es im Wasserbade verdunstet war, die Phosphorsäure constatiren etc. Fresenius giebt der letzteren Methode den Vorzug, weil sie auch den in Form von Phosphorsilber abgeschiedenen Phosphor liefert, macht aber auch zugleich darauf aufmerksam, dass sie nur dann brauchbar ist, wenn man in einem gleichgrossen Stücke desselben Filtrirpapieres keine Phosphorsäure finden konnte.

<sup>1)</sup> Einen sehr lehrreichen Fall dieser Art beschreibt Poleck im Arch. f. Ph. Jg. 1887. p. 189.

<sup>2)</sup> Anal. d. Chem. u. Pharm., B. 112. p. 216.

Später hat Hager die Scheerer'sche Methode dahin modificirt, dass er das Untersuchungsobject zunächst mit Bleiessig mischte und dadurch den Schwefelwasserstoff unschädlich machte, dann aber nach starkem Durchschütteln mit Aether den Phosphor mit Aetherdämpfen ohne Anwendung von Wärme verflüchtigte und an das Silberpapier (er nimmt Pergamentpapier, welches mit Silbernitrat befeuchtet ist) treten liess.<sup>1)</sup>

Eine ausgezeichnete Methode, um Phosphor und phosphorige Säure darzuthun, ist von Dussard<sup>2)</sup> und Blondlot<sup>3)</sup> mitgetheilt worden. Lässt man eine Flüssigkeit, wie sie oben beschrieben, mit reiner Schwefelsäure gemischt, auf chemisch reines Zink einwirken, so entwickelt sich ein Gasgemenge, welches, entzündet, mit grüner Flamme

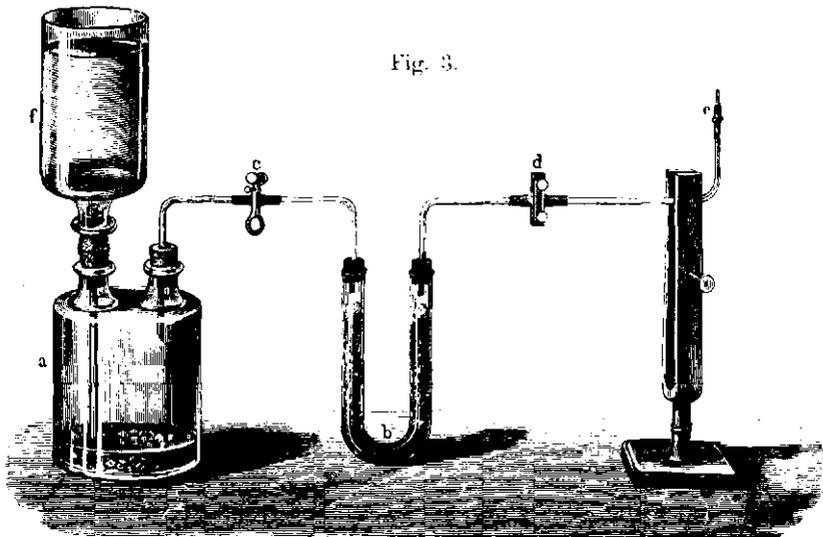


Fig. 3.

oder doch mit einer Flamme, deren Kegel deutlich grün ist, brennt. Das Gasgemisch muss vor dem Entzünden durch mit Kalilauge oder Brechweinstein befeuchtete Bimssteinstücke passiren, um von Schwefelwasserstoff befreit zu werden, und das Gas darf nicht aus einer Glas Spitze ausströmen, da die hier eintretende Natronfärbung der Flamme die Reaction verhindern würde. Man befestigt an der Mündung des Glasrohres die Platinspitze eines Löthrohres. Will man Spuren von Phosphor noch sichtbar machen, so hält man ein weiteres Glasrohr über die brennende Spitze in der Art, wie das beim Experiment der chemischen Harmonika geschieht. Im Uebrigen kann man sich zu diesem

<sup>1)</sup> Pharm. Centr. Jg. 20, p. 353 (1881).

<sup>2)</sup> Compt. rend., T. 43, p. 1126.

<sup>3)</sup> Journal d. Pharm. et de Chim., Ser. III. T. 40, p. 25, auch in Fresenius, Zeitschr. f. anal. Ch., Bd. I, p. 129.

Versuche jedes Apparates nach dem Principe des Marsh'schen Apparates (§. 358, I) bedienen. Fresenius und Neubauer benutzten bei der Nachweisung den in Fig. 3 abgebildeten, der ohne weiteren Commentar verständlich ist. Wenn wir schon oben bemerkten, dass Schwefelwasserstoff vor dem Entzünden fortgeschafft werden müsse, weil er die Reaction hindert, so ist hier hinzuzusetzen, dass auch schweflige Säure, weicher Arsen- und Antimonwasserstoff fern gehalten werden müssen, und dass endlich Alkohol- und Aetherdämpfe, sowie manche andere organische Stoffe die Reaction stören.

Blondlot machte die Beobachtung, dass das in obiger Weise entwickelte Wasserstoffgemisch, wenn es in die (neutrale) Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet werde, einen braunen, Phosphorsilber haltenden Niederschlag gebe, der selbst wieder, mit neuem Zink und Säure in Berührung, ein grün brennendes Gasgemisch liefere. Er benutzte diesen Umstand, um die fremden Stoffe anzuscheiden, welche eine Störung der Dussard'schen Reaction herbeiführen. Der von ihm eingeschlagene Weg ist der, dass er zuerst die zu untersuchende Substanz (Speisereste, Erbrochenes etc.) mit der nöthigen Menge von Wasser in einen geräumigen Gasentwickelungsapparat bringt, mit Schwefelsäure und Zink versetzt und die sich entwickelnden Gase in neutraler Silberlösung auffängt. Der Silberniederschlag wird, wenn nach längerem Durchleiten durch die (überschüssiges) Silbersalz haltende Flüssigkeit seine Menge nicht mehr zunimmt, abfiltrirt, ausgewaschen und nun mit reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure auf's Neue geprüft. Fresenius und Neubauer haben (l. c.) den Beweis geliefert, dass trotz der Angaben H. Rose's<sup>1)</sup> durch Einleiten des Gasgemenges in Silberlösung ein nicht geringer Theil des Phosphors als Phosphorsilber gefüllt werde (etwa  $\frac{2}{3}$ ), ebenso, dass in dem Niederschlage eines nach der Mitscherlich-Scheerer'schen Methode dargestellten und später mit Silberlösung versetzten Destillates Phosphorsilber sei.<sup>2)</sup> Die genannten Autoren bringen endlich ein Verfahren in Vorschlag, bei welchem sie die Mitscherlich-Scheerer'schen und Blondlot'schen Methoden vereinigen und das ich als sehr empfehlenswerth bezeichnen möchte.

Hat man durch Erlangung der in den Vorproben erwähnten Silberreaction die Vermuthung gewonnen, dass Phosphor in so geringer Menge anwesend sei, dass der Mitscherlich'sche Versuch keine zuverlässigen Erfolge verspricht, so wird die zur Hauptuntersuchung

<sup>1)</sup> Traité de chim. analytique. Bd. I. p. 516 (1859).

<sup>2)</sup> Herapath behauptet, dass auch Knochenasche, Superphosphat und andere Phosphate ein Phosphor haltendes Präcipitat liefern (Pharm. Journ. Bd. 7, p. 57). Ich muss aber, nachdem ich die Originalabhandl. eingesehen, Otto beistimmen, dass H. wahrscheinlich ein phosphorbaltiges Zink oder arsenhaltiges Material zu seinen Versuchen benutzt hat. Vergl. auch Otto in Zeitschr. f. Ch., Bd. 2, p. 733. Ich habe mit völlig reinen Materialien, selbst nach 24ständigem Durchleiten durch Silberlösung, Herapath's Angabe nicht bestätigt gefunden und Fresenius hat dasselbe Resultat erlangt. Vergl. auch Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 6, p. 203 u. 297.

auf Phosphor bestimmte Substanz nach der Methode von Mitscherlich-Scheerer, d. h. also in einer Kohlensäureatmosphäre der Destillation unterworfen. Leuchtet der erste Antheil des Destillates beim Umschütteln im Dunkeln, oder lässt derselbe gar suspendirte Phosphorpartikelchen erkennen, so ist das um so besser. Aber selbst wenn diese Anzeichen von der Gegenwart des Phosphors fehlen, so wird nun das Destillat mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, um die folgenden Antheile der überdestillirten Flüssigkeit in diesem Gemische aufzufangen. Der später gesammelte, genügend ausgewaschene Niederschlag wird dann in den Wasserstoffapparat, als welcher der hier unter Fig. 3 abgebildete dienen kann, gebracht, dessen Wasserstoff man bereits früher auf seine Reinheit durch sorgfältige Beobachtung der Flamme geprüft hat. Nur wenn diese Flamme völlig farblos war, ist auf das Resultat des Versuches Etwas zu geben. Aus 1 Milligr. Phosphor, mit der 200,000fachen Menge Flüssigkeit (Wasser und faules Blut) gemischt, erhielten Fresenius-Neubauer folgendes Resultat: Die ersten 400 CC. Wasserstoff, welche sich entwickelten, gaben sehr intensive Phosphorreactionen, die folgenden 400 schwächere, aber ebenfalls sehr deutliche Reactionen, die dritten 400 eben noch sichtbare Reaction. Ueber das Spectrum der grünen Phosphorflammen ist einzusehen Christoffe und Beilstein's Abhandlung in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 2, p. 465 und Bd. 3, p. 147. Ferner Hohmann in den Anal. der Phys., Bd. 147, p. 92.

Sollte bereits vor der Destillation der Phosphor grösstentheils in phosphorige Säure umgewandelt worden sein, so würde bei derselben der grösste Theil der letzteren im Destillationsrückstande bleiben. Man kann dann mit diesem Rückstande immer noch nach der Blondlot'schen Methode verfahren, d. h. durch directe Einwirkung von Schwefelsäure und Zink die phosphorige Säure in eine gasförmige Substanz überführen, welche in Silberlösung aufgefangen wird und mit deren Silberniederschlag man weiter, wie oben beschrieben, verfährt. Die in solchen Gemischen vorhandene Phosphorsäure bleibt hierbei unzersetzt, dagegen würde unterphosphorige Säure (etwa als Medicament genommen) dieselbe Reaction geben.

Jeder, welcher Gelegenheit hatte, die Genauigkeit des Verfahrens aus eigner Anschauung kennen zu lernen, wird zugeben, dass dasselbe meistens völlig genügen kann. Ich halte es deswegen für fast überflüssig, auf Methoden, wie die von Lipowitz<sup>1)</sup>, die für solche Fälle berechnet sind, in denen das Leuchten des Phosphors beim Versuche

<sup>1)</sup> Anal. d. Phys. u. Chem., Bd. 90, p. 660. — L. lässt die zu untersuchende Substanz mit Schwefel auf 50—60° C. erwärmen, um eine Verbindung des Schwefels mit Phosphor zu erzielen, welche, auf Papier gesammelt und abgetrocknet beim Liegen an der Luft, namentlich bei etwas erhöhter Temperatur, phosphorescirende Dämpfe entwickelt und, mit einer Lösung von salpetersaurem Silber übergossen, sich grünschwarz färbt. Bemerkungen zu dieser Methode siehe Mulder im Arch. f. d. holl. Beitr., Bd. 2, p. 4, und Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 2, p. 111; sowie Klever, Ph. Zeitschr. f. Russl., Jahrg. 5, p. 386.

von Mitscherlich gehindert ist, näher einzugehen. Dasselbe gilt von dem Verfahren Taylor's, der mit Schwefelkohlenstoff den Phosphor aus Gemengen ausziehen will, ebenso einem neueren Verfahren von Bastelaer, bei dem man mit Aether auszieht und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels die Fette durch kurze Einwirkung von Ammoniak beseitigt. Bei Extraction aus Mischungen hat Hager statt Aether Petroläther benutzt, mit dem er das dickflüssige Untersuchungsobject behandelt. Der abgetrennte Petroläther lässt den Phosphor etwas langsamer verdunsten wie Aether (siehe oben), man kann aber dafür auch in parallelwandigen Gläsern eine theilweise Verdunstung des Petroläthers bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen und endlich die letzten Tropfen auf einem flachen Teller verflüchtigen, um dabei (im Dunkeln) das Leuchten des Phosphors wahrzunehmen.

Einer Modification ist hier noch zu erwähnen, welche Dussard mit seiner Methode vorgenommen hat und welche die Aufgabe hat, den noch im Objecte vorhandenen freien Phosphor möglichst vollständig auszuziehen, ihn in eine haltbare Verbindungsform überzuführen und später nachzuweisen. Das Object wird mit einer Mischung aus gl. Raumth. Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol, welche auf je 100 CC. 0,5 Grm. Schwefel enthält, unter Umschütteln 24 Stunden macerirt, was nach Abgiessen der Schwefelkohlenstoffmischung noch 1—2mal wiederholt wird. Die abgetrennten Schwefelkohlenstoffmischungen werden in tubulirter Retorte über Kupferdrehspänen 24 Stunden kalt aufbewahrt, später abdestillirt. Der zurückbleibende Rückstand wird auf ein Filter gebracht, mit Alkohol und Aether gewaschen und endlich getrocknet. Man hat dann ein Gemenge von Kupfer, Schwefel- und Phosphorkupfer, von denen letzteres mit Zink und Schwefelsäure Phosphorwasserstoff liefert. Den gleichzeitig entstehenden Schwefelwasserstoff beseitigt man wie oben beschrieben worden, oder durch Ueberleiten über Sägespäne, welche man mit Eisenchlorid, dann mit Ammoniak durchtränkt und endlich getrocknet hat. Die Masse von 2 Zündhölzchen (ca. 2 Milligr. Phosphor) in 60 Gr. einer Speisemischung, konnte so noch dargethan werden.

§. 144. Hat man noch etwas von dem wässrigen Destillate der fraglichen Substanz zur Disposition, so möge man einen Theil davon wo möglich mit etwas suspendirtem Phosphor in einem Glasrohre einschmelzen und als Corpus delicti einreichen. Nach Wochen kann man dann durch Oeffnen der Röhre und Schütteln mit Luft den Richter von der Gegenwart der leuchtenden Dämpfe überzeugen, oder auch den Dussard-Blondlot'schen Versuch anstellen.

§. 145. Eine andere Probe des wässrigen Destillates kann man vorsichtig in einer Platinschale mit Hülfe einer kleinen Weingeist- oder Gasflamme verdunsten; in dem Momente, wo das Wasser verflüchtigt ist und das Hydrat der phosphorigen Säure sich zersetzt, findet ein intensives Leuchten statt, welches man in einem dunklen Raume sehr deutlich erkennt.

Endlich kann man einen Theil des wässrigen Destillates unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure und etwas Salpeter zur Trockne bringen, glühen und dann in der Lösung des Glührückstandes die entstandene Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak oder Magnesiainmixtur nachweisen.

§. 146. Soll eine quantitative Bestimmung des Phosphors mit einem Theile des Objectes vorgenommen werden, so verfährt man, nach Fresenius und Neubauer, wie beim Mitscherlich-Scheerer'schen Versuche, nur mit dem Unterschiede, dass das Destillat auf den Boden eines kleinen tubulirten Kolbens geleitet wird, in dem sich etwas Wasser befindet und der weiter mit einer U-förmigen Röhre verbunden ist. In letzterer befindet sich neutrale Silberlösung. Die Destillation wird 2—2 $\frac{1}{2}$  Stunden fortgesetzt; während der feste Phosphor in dem Kochfläschchen zurückbleibt, werden die Dämpfe desselben in der U-förmigen Röhre zurückgehalten. Man erhitzt später, indem man den Kohlensäurestrom andauern lässt, den Kolben, bis aller Phosphor ausgetrieben und in die Silberlösung übergeführt worden. Wäre bei der ersten Destillation etwas Phosphorsäure mechanisch mit übergerissen worden, so müsste diese im Kolben zurückbleiben. Nur wenn reichlich fester Phosphor im Destillate gewesen, kann diese Phosphorsäure übersehen und der Inhalt des Kolbens ohne Weiteres mit dem Inhalte der U-förmigen Röhre gemischt werden. Der Inhalt der U-förmigen Röhre (resp. mit dem Inhalte des Kolbens gemischt) wird mit Königswasser oxydirt, nach längerer Zeit das Chlorsilber abfiltrirt, im Filtrate aber die Phosphorsäure durch Magnesiainmixtur gefällt, der Niederschlag unter den schon früher besprochenen Cautelen abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. 100 Theile pyrophosphorsaure Magnesia entsprechen 27,928 Theilen Phosphor. Auch durch Titriren mit essigsäurem Uranoxyd könnte der Gehalt an Phosphorsäure bestimmt werden. Selbstverständlich erhält man bei der quantitativen Bestimmung immer nur einen Theil des angewendeten Phosphors.<sup>1)</sup> Der Chemiker kann demnach nur entscheiden, ob die während der Untersuchung noch vorhandene Phosphormenge hinreichen würde den Tod herbeizuführen oder nicht.

§. 147. Hat man Phosphor nachweisen können, so ist es oft von Wichtigkeit, festzustellen, in welcher Form derselbe angewendet worden. Man hat hier namentlich die Zündmasse der Streichhölzchen und den zur Vergiftung von Ratten verwendeten Phosphorbrei ins Auge zu fassen. Für erstere ist beachtenswerth, dass sie meistens auch Bleisuperoxyd (Mangansuperoxyd und Mennige) enthält, auf deren Nachweisung man es absehen könnte. Wenn man Schwefel darthun könnte, ist zu berücksichtigen, dass sehr viele Apotheker zur Phosphorlatwerge den Phosphor nicht als solchen verwenden, sondern in einer weichen Verbindung mit Schwefel. Mitunter wird auch zu solcher

<sup>1)</sup> Siehe Schiefendecker in der Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 4, p. 26.

Phosphorlatwerge grobes Senfmehl zugesetzt, und dieses kann in der That dann auf den rechten Weg leiten. Namentlich sind zur Erkennung des Senfsamens die unmittelbar unter dem farblosen Epithel gelegenen, radial gestreckten, dickwandigen rothbraunen Zellen der äusseren Samenhaut beachtenswerth.<sup>1)</sup>

§. 148. Der käufliche Phosphor kann mit Arsen verunreinigt sein, was ebenfalls zu beachten ist, für den Fall man bei einer Phosphorvergiftung auch Spuren jenes Elements darthun könnte.

§. 149. Wenn bei Befolgung der Dussard-Blondlot'schen Methode phosphorige Säure und unterphosphorige Säure zu Irrthümern Anlass bieten können, so ist doch zu bemerken, dass diese bei Befolgung der Mitscherlich'schen Methode keine leuchtenden Dämpfe entwickeln und dass sie in beträchtlichen Dosen ertragen werden, ohne Vergiftungssymptome, ähnlich denen des Phosphors, hervorzubringen. Beide Säuren zeichnen sich durch ihre grosse Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, aus. Sie reduciren manche Salze der schweren Metalle (Gold-, Silber-, Kupfersalze). Beim Erhitzen der concentrirten Säure oder ihrer Salze bildet sich verbrennlicher Phosphorwasserstoff neben Phosphorsäure (und — bei der unterphosphorigen Säure — freier Phosphor). Zu medicinischen Zwecken wird namentlich der unterphosphorigsaure Kalk, das unterphosphorigsaure Natron und Eisenoxydul benutzt. Dieselben sind sämmtlich in Wasser löslich, das Natronsalz auch in Alkohol. Wäre einmal ein Phosphormetall, wie Phosphorkalium, Phosphornatrium, Phosphorcalcium, zu einer Vergiftung benutzt, so darf man nicht hoffen, im Magen- oder Darminhalte, auch nicht einmal im Erbrochenen, etwas von diesen Substanzen vorzufinden. Bekanntlich zersetzen sich diese sogleich, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, indem (selbstentzündlicher) Phosphorwasserstoff entsteht. Es müsste schon sehr künstlich verfahren werden, um diese Verbindungen unzersetzt in den Magen zu bringen. Dann würde ein starkes Aufstossen des durch seinen widerlichen Geruch so scharf charakterisirten Phosphorwasserstoffgases nicht ausbleiben. Durch Inhalation des Phosphorwasserstoffs soll einmal eine Vergiftung versucht worden sein und Versuche von Brilliant haben die Uebereinstimmung in der Wirkung desselben und des Phosphors ergeben. Die Vergiftung selbst würde an der Leiche chemisch wohl schwer constatirt werden können (vergl. die §. 21 citirte Arbeit Bogomoloff's). In einem Luftgemische kann man schon kleine Mengen dieses Gases durch den Geruch, durch die Reduction von Silber-, Kupfer- und Goldsalzen erkennen. Den Umstand, dass beim Kochen von Phosphor mit alkalischen Flüssigkeiten gasförmiger Phosphorwasserstoff entsteht, der aus Goldchloridlösung Gold abscheidet und selbst zu Phosphorsäure wird, hat Wiggers früher zur Nachweisung des Phosphors benutzt.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Vergl. Berg, Anat. Atlas. T. XXXXVI.

<sup>2)</sup> Canstatt's Jahresbericht für Pharmacie f. 1854, p. 84.

§. 150. Alles über den Phosphor Gesagte gilt nur von dem sogenannten gewöhnlichen farblosen Phosphor.

Derselbe ist bei niederer Temperatur fest, spröde, zwischen 15—20° wird er wachsw weich <sup>1)</sup>; sein Schmelzpunkt liegt bei 44,3°. Der Siedepunkt liegt bei 290°. Uebrigens verflüchtigt sich der Phosphor, wie schon oben erwähnt, leicht mit Wasserdämpfen und noch unter 0° verdunstet er langsam. In Wasser ist der Phosphor sehr schwer löslich, etwas leichter in Weingeist. Aether löst etwa <sup>1/340</sup> seines Gewichtes, Terpentinöl und andere ätherische Oele lösen mehr, fette Oele lösen etwas weniger, als die ätherischen. Längere Zeit bei Luftabschluss auf 233—267° erwärmt, geht er in die rothe (sogenannte amorphe) Modification über. An der Luft oxydirt sich der Phosphor schnell unter Ausstossung leuchtender Dämpfe zu phosphoriger Säure. Bei Berührung mit der Luft verwandelt er Sauerstoff derselben in Ozon; letzteres kann durch Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen werden.

Der rothe Phosphor kommt als rothbraunes Pulver in den Handel. Er leuchtet nicht und riecht nicht beim Liegen an der Luft, gilt für luftbeständig und nicht giftig. Sein spec. Gew. ist = 2,1. In Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff löst er sich nicht. Er schmilzt erst weit später, als der gewöhnliche Phosphor, und geht, bis auf 280—290° erhitzt, wieder in die gewöhnliche Modification über. Das käufliche Präparat, welches jetzt in grosser Menge bei der Fabrikation der schwedischen Sicherheitszündhölzer verbraucht wird, enthält fast immer etwas gewöhnlichen (giftigen) Phosphor und auch Arsen (Hamborg und Ulex fanden von letzterem 3,9<sup>o</sup>, Jolin 1<sup>o</sup>, und Jolin von ersterem 2<sup>o</sup>).

II. Alkaloide und organische Gifte, welche durch Ausschütteln gewonnen werden können.

#### Allgemeines.

§. 151. In diese Klasse haben wir eine Anzahl von Alkaloiden, d. h. Stoffen zu verweisen, die ausgezeichnet sind durch grösseren oder geringeren Gehalt an Stickstoff, die ferner zum Theil als basische bezeichnet werden können und Salze geben; weiter Stoffe, die die neuere Chemie als organische Derivate des Ammoniaks, des Chinolins, Pyridins etc. betrachtet. Es lässt sich nicht vermeiden, dass neben den giftigen Alkaloiden auch eine Anzahl solcher zur Besprechung gelangen, die als Arzneimittel etc. Anwendung finden, dabei aber streng genommen nicht oder kaum unter die Gifte gerechnet werden können. Auch einige stickstofffreie Stoffe organischen Ursprunges wie Digitalin etc. sind hier zu berühren, weil sie durch dasselbe Abscheidungsverfahren wie Alkaloide gewonnen werden.

§. 152. Ein Theil der hierher gehörigen Gifte sind als die heftigsten zu bezeichnen, die überhaupt bekannt sind. Oft reichen ausserordentlich kleine Mengen derselben hin, den Tod herbeizuführen. Ueber ihre Wirkung lässt sich wenig Allgemeines angeben. Ein grosser Theil wirkt in so spezifischer Weise, dass physiologische Reactionen mitunter ebenso scharf die Unterscheidung gestatten, als chemische. Dabei muss anerkannt werden, dass wenn auch die Symptome, die wir bei vielen Alkaloidvergiftungen an dem Körper, so lange er lebt,

<sup>1)</sup> Sehr wenig beigemengter Schwefel macht ihn auch bei höherer Temperatur spröde.

beobachten, oft höchst charakteristisch sind, die hier vorliegenden Gifte zum Theil doch so wenig nach dem Tode controllirbare pathologische Veränderungen hinterlassen, dass wir durch den Sectionsbefund allein zu der Annahme einer Vergiftung mit ihnen nicht berechtigt werden.

§. 153. Ueber die Organe, in denen wir bei stattgehabtem Vergiftungstode auf hiehergehörige Stoffe zu prüfen haben, ist im Allgemeinen Folgendes zu sagen. Verläuft zwischen Vergiftung und dem Tode nicht allzuviel Zeit, so wird man, wo das Gift durch den Mund in den Körper geführt wurde, wohl meist noch Ueberbleibsel desselben im Magen finden. Man hat also einen Theil dieses zu der Untersuchung anzuwenden. Vergeht etwas längere Zeit, so wird, wenigstens von vielen Alkaloiden, auch im weiteren Verlaufe des Darmtractus das Gift nachweisbar sein, so dass auch namentlich von den oberen Theilen des Darmes, aber auch mitunter selbst von den Faeces, ein Quantum in Untersuchung gezogen werden kann. Sollte sich in diesen Körpertheilen kein Gift finden, so ist damit noch nicht bewiesen, dass überhaupt kein solches in den Körper gelangte. Die Resorption, namentlich der Alkaloide, erfolgt oft schnell. Für einen grösseren Theil derselben ist bereits nachgewiesen, dass sie unzersetzt oder doch nur in lösliche Salze umgewandelt ins Blut übergehen. Man kann in solchem Falle häufig noch hoffen, aus dieser Flüssigkeit das Gift wieder zu gewinnen. Ganz besondere Beachtung verdient das Blut dort, wo das Gift subcutan angewendet worden. Wenn auch nicht für alle Gifte bewiesen worden, dass andere Theile des thierischen Körpers, z. B. Leber, Milz, Niere, Hirn etc. ein besonderes Absorptionsvermögen für sie besitzen, so wird doch eine Untersuchung dieser Theile schon deshalb mit derjenigen des Blutes verbunden werden können, weil sie mehr oder minder reich an dieser Flüssigkeit sind. Einzelne Gifte sind in der Leber in reichlicher Menge zu erwarten, und für Strychnin haben Versuche bewiesen, dass es bei nicht sogleich tödtlichem Ausgange der Vergiftung, selbst wenn Tage zwischen dieser und dem Tode vergangen waren, dort noch vorhanden sein kann. Für nicht wenige Alkaloide ist die Möglichkeit einer Abscheidung durch den Harn dargethan. Auch muss diese Flüssigkeit besonders berücksichtigt werden für den Fall, dass ein alkaloidisches Gift nicht durch den Mund oder After in den Körper gelangte, sondern vielmehr durch directe Injection ins Blut, oder durch subcutane Application.

§. 154. Ueber die Zeitdauer, innerhalb der man hoffen darf, dass ein Alkaloid oder andere hiehergehörige Gifte im faulenden thierischen Körper sich unzersetzt halten, lässt sich ebenfalls wenig Allgemeines aufstellen. Ein Theil zersetzt sich bald, die meisten sind haltbarer als man gewöhnlich glaubt.

§. 155. Die hier zusammengestellten Gifte werden nicht immer im reinen Zustande zu Vergiftungen benutzt, sondern sie gelangen mit dem Pflanzentheile, dessen natürliche Gemengtheile sie ausmachen,

in das Object der chemischen Untersuchung. Hier können oft einzelne histiologische Eigenthümlichkeiten (vergl. z. B. über die Haare der *Nuces vomicae* beim Strychnin, über die Samen der *Atropa Belladonna* beim Atropin); ferner begleitende Stoffe (Meconsäure für die Opiumalkaloide, Gelseminsäure für Gelsemin) neben dem Alkaloide selbst auf die rechte Bahn leiten. Solche begleitenden Bestandtheile sind auch dort theilweise zu berücksichtigen, wo Präparate (Abkochungen, Tincturen, Extracte) aus alkaloidführenden Pflanzentheilen eine Vergiftung verursacht haben.

§. 156. Bei Vergiftungen mit Alkaloiden und verwandten Stoffen kommt es darauf an, das Gift selbst im freien Zustande und in solchem Grade der Reinheit aus dem Untersuchungsobjecte abzuscheiden, dass mit ihm die nöthigen Identitätsreactionen angestellt werden können. Da oft sehr geringe Mengen des Giftes hinreichen, den Tod herbeizuführen, sich manche derselben aber sehr schnell im Körper verbreiten, so muss a priori zugestanden werden, dass die Lösung hierhergehöriger Aufgaben für den Chemiker oft mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft ist.

§. 157. Die Alkaloide und übrigen Gruppenglieder sind theils bei gewöhnlicher Temperatur fest und dann meistens krystallinisch, theils flüssig (Coniin, Nicotin). Ein Unterschied zwischen flüchtigen und nicht flüchtigen Alkaloiden ist nicht wohl zulässig, da die Mehrzahl der (bei gewöhnlicher Temperatur festen) Alkaloide, die man früher zu letzteren rechnete, bei höherer Temperatur wenigstens theilweise sublimirt werden können. Viele Alkaloide sind im ungebundenen Zustande in Wasser schwerlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, Amylalkohol, Benzin, Chloroform etc. mehr oder minder leichtlöslich. Ihre Salze mit den stärkeren Mineralsäuren, auch die mit Weinsäure, Oxalsäure und anderen organischen Säuren sind in Wasser <sup>1)</sup>, meist auch in Alkohol löslich; nur wenige Alkaloide sind in saurem Wasser schwerer als in reinem löslich (Berberin). Viele gehen, wenn die wässrige Lösung des sauren Salzes mit Ammoniak oder einer Mineralbasis übersättigt und dadurch das Alkaloid freigemacht wird, bei folgendem Schütteln mit Aether, Amylalkohol, Benzin, kurz mit solchen Flüssigkeiten, die sich mit dem Wasser nicht oder schwer mischen, in diese über. Umgekehrt entzieht ein angesäuertes Wasser manchen Lösungen der Alkaloide in Aether, oder dergleichen Flüssigkeiten das Alkaloid vollständig. In letzterem Falle erträgt oft die saure wässrige Lösung desselben auch eine Extraction sonstig begleitender Stoffe durch Schütteln mit Benzin, Amylalkohol etc., ohne dabei eine Einbusse an Alkaloid zu erfahren.

§. 158. Stas hat auf einen Theil dieser Thatsachen eine Abcheidungsmethode für Alkaloide basirt, die in Folgendem besteht:

<sup>1)</sup> Die meisten Salze der Alkaloide sind in wässriger Lösung diffusionsfähig. Dass man mittelst der Dialyse manche Alkaloide isoliren kann, ist bereits bei Besprechung der Vorproben erwähnt.

1. Methode von Stas.<sup>1)</sup> Die zu untersuchenden Objecte werden mit dem doppelten Volum starken Weingeistes (etwa 90° Tr.) und etwas Weinsäure oder Oxalsäure versetzt (so viel, dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt), dann wird bei 70—75° C. längere Zeit digerirt, später der alkoholische Auszug warm abgepresst und, nachdem er erkaltet, filtrirt. Der Rückstand wird in gleicher Weise noch 1—2mal extrahirt. Die filtrirten Auszüge werden dann bei etwa 35° C. eingedampft, bis der grösste Theil des Alkohols (in tubulirter Retorte, durch die man mit Hülfe eines Aspirators einen trocknen Luftstrom leitet oder besser bei Luftverdünnung), verdunstet ist. Nach einigem Stehen in der Kälte werden, falls sich Fette und dergleichen abgeschieden haben sollten, diese mittelst eines durch Wasser benetzten Filters abfiltrirt. Otto<sup>2)</sup> lässt dieses saure Filtrat bereits mit Aether schütteln, und später den mit gewissen fremden Stoffen beladenen Aether wieder abtrennen. Man erreicht hiedurch, dass viele Stoffe, die sonst in die Aetherlösung des Alkaloides übergehen würden, fortgeschafft werden, hat aber auch zu berücksichtigen, dass einzelne hieher gehörige Stoffe, z. B. Colchicin, Digitalin, schon entzogen werden. Das Filtrat wird nun wo möglich im Vacuum über Schwefelsäure fast zur Trockne verdunstet (vortheilhaft unter Zusatz von Glaspulver, um Zusammenballen zu vermeiden).

Der Rückstand wird in absolutem Alkohol vertheilt und, nachdem etwa 24 Stunden in der Kälte macerirt worden, filtrirt. Das Filtrat wird aufs Neue bei der oben erwähnten Temperatur verdunstet. Der nun zurückbleibende Theil wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit saurem kohlensaurem Natron versetzt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt und die Flüssigkeit alkalische Reaction angenommen hat, darauf sogleich<sup>3)</sup> mit seinem 4fachen Volum reinen Aethers anhaltend geschüttelt, ein Theil des durch Absetzen geklärten Aethers wird schnell abgehoben (filtrirt, jedoch so, dass Nichts von der wässrigen Flüssigkeit dabei ist), auf einem Glasschälchen bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. War überhaupt ein Alkaloid vorhanden, so wird davon ein Theil auf dem Glasschälchen zurückbleiben. Aus der Beschaffenheit des Rückstandes, ob flüssig oder fest (und dann amorph oder krystallinisch), ob geruchlos oder mit Geruch ausgestattet (Coniin, Nicotin) kann man schon a priori einige Schlüsse auf die Natur des zu erwartenden Giftes thun.

Reibt nach Verdunsten des Aethers eine ölige Flüssigkeit mit dem stochenden Geruch einer leicht flüchtigen organischen Base, so verfährt man folgendermaassen: Zu dem Inhalt des Gefässes, aus dem man die Aetherlösung genommen, setzt man 1—2 CC. starke Natron- oder Kalilauge, schüttelt anhaltend, lässt den Aether absetzen, hebt denselben ab, ersetzt ihn 3—4mal durch neue Portionen reinen Aethers und verfährt in gleicher Weise. Die vereinigten Aetherlösungen schüttelt man längere Zeit mit einigen CC. verdünnter reiner Schwefelsäure. Das Alkaloid geht dadurch (bis auf kleine Mengen Coniin) in die wässrige Säure über, die man vom übergelagerten Aether befreiet. In letzterem ist ein grosser Theil der sonstigen Verunreinigungen zurückgeblieben. Die saure wässrige Lösung wird mit concentrirter Natronlauge alkalisch gemacht, sogleich mit reinem Aether geschüttelt, die Aetherlösung des Alkaloides abgehoben und bei niedriger Temperatur der freiwilligen Verdunstung überlassen. Letztere liefert das Alkaloid bei vorsichtiger Ausführung des Versuches meistens so rein, dass man die weiteren Reactionen damit vornehmen kann. Coniin,

<sup>1)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 84, p. 379. — Ich gebe die Methode sogleich mit einigen Modificationen, wie diese namentlich von Otto in Vorschlag gebracht sind.

<sup>2)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 100, p. 44. Vergl. auch „Anleitung zur Ausmittlung der Gifte“, ferner Scholtz in Pharm. Zeitschr. f. Russl., Bd. 5, p. 339.

<sup>3)</sup> Weil sonst z. B. das Morphin krystallinisch und in diesem Zustande in Aether unlöslich wird. Da auch aus der Aetherlösung des amorphen Morphiums bald der grössere Theil des Alkaloides in krystallinischer Form ausgeschieden wird, so muss diese Lösung schnell weiter verarbeitet werden.

Nicotin, Spartein, Mercurialin könnten anwesend sein. Aber auch flüchtige Amide, z. B. das Anilin und die mit ihm im Steinkohlentheer etc. gemeinschaftlich vorkommenden Basen Chinolin etc. müssten so isolirt werden. Bleibt beim Verdunsten der obenerwähnten Aetherlösung ein fester Rückstand, der auf ein bei gewöhnlicher Temperatur festes Alkaloid schliessen lässt, so wird ebenfalls mit Natron- oder Kalilauge versetzt und mit neuen Mengen Aether behandelt, der Aether sogleich verdunstet. Der hier bleibende, meist milchig und alkalisch reagirende Rückstand wird mit einigen Tropfen Alkohol gemischt und dieser wiederum der freiwilligen Verdunstung überlassen, um wo möglich das Alkaloid krystallinisch zu gewinnen. Sollte dies wegen beigemengter fremder Stoffe nicht möglich sein, so löst man noch einmal in wenig sehr stark verdünnter Schwefelsäure, decantirt die wässrige Flüssigkeit von dem fettigen, an den Glaswänden haftenden, unlöslichen Reste, verdunstet über Schwefelsäure, neutralisirt die abgegossene wässrige Flüssigkeit mit reinem kohlsaurem Kali, verdunstet den grösseren Theil der wässrigen Flüssigkeit im Vacuum und nimmt die Base in absoluten Alkohol auf. Letzterer hinterlässt beim Verdunsten das Alkaloid meist so rein, dass man es weiter untersuchen kann.

Diese Methode gestattet eine nicht unbedeutende Anzahl von Alkaloiden aus Gemengen mit anderen Stoffen zu isoliren, so dass man sie an ihren charakteristischen Eigenschaften erkennen kann, oder doch wenigstens durch Gruppenreactionen darzuthun vermag, dass es Alkaloide sind. Wenn der Methode hier und da noch Mängel anhaften, so bestehen diese namentlich darin, dass das Verhalten der einzelnen hieher gehörigen Gifte gegen Lösungsmittel kein gleiches ist. Nicht alle weinsauren oder oxalsauren Salze der Alkaloide brauchen in Weingeist löslich zu sein (oxalsaures Brucin), nicht alle Alkaloide sind gleich löslich in Aether, ja ein und dasselbe Alkaloid kann, je nachdem es amorph oder krystallinisch vorliegt, in Aether löslich oder unlöslich sein. Es sahen sich hiedurch einzelne Chemiker veranlasst, indem sie im Ganzen der Methode folgten, dennoch in besonderen Fällen den Aether durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen. So wählte Pöllnitz für die Abscheidung des Morphins Essigäther. Valser hat diese Flüssigkeit auch für die Untersuchung auf manche andere Alkaloide empfohlen. Pettenkofer, Rodgers und Girdwood, Prollius u. A. ersetzen den Aether durch Chloroform. Allen benutzt ein Gemenge von gl. Raumth. Aether und Chloroform (sp. Gew. = 1,1). Ich habe 1864 nachgewiesen, dass das Strychnin in Benzin überwandert und habe später auch für eine grössere Anzahl von Alkaloiden die Möglichkeit einer Abscheidung durch diese Flüssigkeit dargethan. Jedenfalls aber muss man zugestehen, dass bis diesen Augenblick noch keine Flüssigkeit gefunden wurde, die für Abscheidung aller wichtigeren Pflanzenbasen gleich gut geeignet wäre.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Rodgers und Girdwood (Pharmaceutical Journal and Trans. V. XVI, p. 497) lassen, um das Strychnin aus Gemengen abzuscheiden, folgende Methode anwenden, die auch für einige andere Alkaloide gute Resultate geben soll. Man soll das Object mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) ausziehen, den Auszug filtriren und im Wasserbade verdunsten, den hier bleibenden Rest mit Weingeist ausziehen, die filtrirte Tinctur wiederum zur Trockne bringen. Der zuletzt gewonnene Rückstand soll in Wasser gelöst, filtrirt, mit Ammoniakflüssigkeit übersättigt und mit 10 CC. Chloroform längere Zeit geschüttelt werden. Das abgehobene Chloroform hinterlässt, verdunstet, einen Rückstand, den man (um

Auch der Uebergang aus der alkalischen wässrigen Lösung in die ätherische, oder umgekehrt aus der ätherischen in die (saure) wässrige erfolgt, wenn die unveränderte Methode von Stas angewendet wird, nicht bei allen Alkaloiden leicht und vollständig. Trotzdem werden wir im Verlaufe dieses Abschnittes sehen, dass das Princip, auf welches sich diese Abscheidungsmethode gründet, vorläufig als das beste bezeichnet werden kann, welches bekannt geworden. Nur in den Einzelheiten der Ausführung sind Modificationen in dem bereits angedeuteten Sinne nöthig.

organische Substanzen zu verkohlen) einige Stunden mit concentrirter Schwefelsäure macerirt, dann mit Wasser auszieht und filtrirt. Das Filtrat soll, nachdem es mit Ammoniak wiederum alkalisch gemacht worden, von Neuem mit Chloroform (2—3 CC.) geschüttelt, das Letztere abgehoben und die Verkohlung mit Schwefelsäure so lange wiederholt werden, bis schliesslich der Rückstand mit Schwefelsäure nicht mehr gefärbt wird. Die Verfasser wollen so noch ein 2000stel Gran Strychnin nachgewiesen haben. Was mich gegen diese Methode einnimmt, ist einmal das Verdunsten der salzsauren Flüssigkeit, dann aber namentlich die Anwendung der concentrirten Schwefelsäure zur Entfernung fremder Stoffe. Mag auch allenfalls, was mir indessen noch nicht bewiesen zu sein scheint, das Strychnin der allmählig concentrirter werdenden Salzsäure und der Schwefelsäure widerstehen, so ist es doch immer nicht vortheilhaft, sich eines Verfahrens zu bedienen, welches manche andere Alkaloide vernichten muss.

Besser ist das Verfahren, welches Prollius (vergl. Chem. Centralbl. Jahrg. 1857, p. 231) empfohlen hat. Derselbe lässt die Objecte mit Weingeist und etwas Weinsäure ansziehen, verdunstet die filtrirte Tinctur bei gelinder Wärme, bis eine wässrige Flüssigkeit hinterblieben ist. Letztere wird filtrirt, mit Ammoniak übersättigt, mit Chloroform anhaltend geschüttelt. Das abgenommene Chloroform soll mit 3 Theilen Alkohol gemischt, das Gemisch verdunstet werden.

Husemann empfiehlt nach dem Vorgange Rabourdin's zur Abscheidung der alkaloidischen Gifte folgende Methode. Das Object wird mit säurehaltigem Wasser extrahirt, der Auszug nach einiger Zeit filtrirt. Wird die Filtration durch schleimige organische Substanzen erschwert, so werden diese zuvor durch Zusatz von reichlichen Mengen Alkohols präcipitirt. Das Filtrat wird im Wasserbade auf ein möglichst kleines Volum verdunstet, jedoch so, dass es noch genügend dünnflüssig bleibt, um eventuell noch einmal filtrirt werden zu können. Sodann wird mit Kali- oder Natronlauge übersättigt, wenn dabei ein Niederschlag entstanden, dieser schnell abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter aufbewahrt, das Filtrat mit Chloroform anhaltend geschüttelt. Das sich nach einigen Stunden klar absetzende Chloroform wird gesammelt, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, der Rückstand weiter auf Alkaloide untersucht. Das nach dem Sättigen mit Alkali Abgeschiedene wird später ebenfalls mit Chloroform von beigemengten Alkaloiden befreit. Gray und Lymanu dialysiren zuerst und säuern mit Essigsäure an, folgen dann aber dieser Methode.

Thomas (Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 1, p. 517) lässt das Untersuchungsobject gleichfalls mit verdünnter Essigsäure ansäuern (um auch die gerbsauren Verbindungen zu lösen), einige Stunden bei gelinder Wärme digeriren, dann coliren und auspressen. Die so gewonnene Flüssigkeit wird filtrirt, mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt. Er hat hiebei namentlich eine Trennung von Strychnin und Morphin im Auge, von denen ersteres in Chloroform übergeht, letzteres zum Theil nicht. Andere Meth. sind z. B. von Selmi (N. Rep. f. Pharm. Bd. 23, p. 247) empfohlen.

Sehr fettreiche Leichentheile rüth Focke (Arch. f. Pharm. Jg. 1884) auf Strychnin, Morphin etc. derart zu bearbeiten, dass man mit Weinsäure und Alkohol warm extrahirt, filtrirt, aus dem Filtrate den Alkohol grossentheils verflüchtigt, den Rückstand mit etwa 10 Th. Wasser mengt, mit Barytwasser im

Schroeders <sup>1)</sup> hat das Stas'sche Verfahren so gekürzt, dass er direct das Object mit kohlensaurem Natron alkalisch machte und wiederholt mit Aether schüttelte. Aus dem abgegossenen Aether führt er das Alkaloid in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser über und aus diesem nach dem Sättigen mit Soda in neuen Aether.

II. Methode von Erdmann und Uslar. <sup>2)</sup> Erdmann und Uslar lassen das Untersuchungsobject, nachdem es zerkleinert und mit Wasser zu dünnem Brei angerieben worden, mit Salzsäure ansäuern (Palm nimmt Phosphorsäure <sup>3)</sup>, ich ziehe Schwefelsäure vor). 1—2 Stunden bei 60—80° C. digeriren, dann coliren und den Rückstand noch einmal mit saurem Wasser in der Wärme extrahiren. Die vereinigten wässrigen Auszüge werden mit Ammoniakflüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und zur Trockne verdunstet. <sup>4)</sup> Den Rückstand lassen Erdmann und Uslar pulvern und mit Amylalkohol wiederholt auskochen. Die heiss filtrirten Alkoholauszüge werden in einem cylindrischen Gefässe mit heissem salzsäurehaltigem Wasser (10—12faches Volum) stark durchgeschüttelt und so das Alkaloid in dieses übergeführt. Die saure wässrige Flüssigkeit wird wiederholt mit neuen Mengen Amylalkohol geschüttelt, um ihr möglichst alles darin Lösliche (Fett etc.) zu entziehen, wenn nöthig concentrirt, endlich durch Ammoniak neutralisirt und mit warmem Amylalkohol wiederholt stark geschüttelt. Nach geschעהer Sonderung beider Flüssigkeiten wird die obere abgehoben, die wässrige noch einmal mit warmem Amylalkohol ausgezogen, beide Amylalkoholauszüge werden gemengt und verdunstet. <sup>5)</sup> Der Rückstand enthält mitunter das Alkaloid schon so rein, dass man es zu den nöthigen Reactionen verwerthen kann. Sollte es noch nicht genügend rein sein, so löst man noch einmal in verdünnter Schwefelsäure, schüttelt mit Amylalkohol, hebt diesen wieder ab, sättigt die wässrige Lösung mit Ammoniak und nimmt das gereinigte Alkaloid in neuen Amylalkohol auf, der dann später verdunstet wird.

Nicht alle Alkaloide gehen gleich leicht in den Amylalkohol über, und andererseits giebt Amylalkohol dieselben auch nicht gleich leicht an saures Wasser ab (siehe später). Endlich ist darauf hinzuweisen, dass viel fremde Stoffe und namentlich Fäulnissalkaloide vom Amylalkohol aufgenommen werden und dass seine Dämpfe heftig auf die Respirationsorgane des damit Arbeitenden einwirken. Deshalb erscheint es mir wünschenswerth, den Gebrauch dieser Flüssigkeit, da er sich vorläufig nicht ganz vermeiden lässt, doch auf das Minimum zu beschränken. Bei der Untersuchung von Harn ist zu bedenken, dass auch Harnstoff in den Amylalkohol überwandert.

Ueberschuss versetzt, mehrere Stunden stehen lässt, dann mit verd. Schwefelsäure in geringem Ueberschuss fällt, kalt filtrirt, Schwefelsäure durch Baryumchlorid fällt, wieder filtrirt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet, den Rückstand in absolut. Alkohol aufnimmt, filtrirt, destillirt, diesen Rückstand in Wasser löst, seine saure Lösung mit Aether ausschüttelt. Nach dem Abtrennen des Aethers soll die wässrige Flüssigkeit alkalisch gemacht und das Strychnin durch Aether (Morphin durch eine andere geeignete Flüssigkeit) ausgeschüttelt werden.

<sup>1)</sup> Dingler's Polyt. Journal, Bd. 143, p. 318.

<sup>2)</sup> Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 120, p. 121 u. 360.

<sup>3)</sup> Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. 1, p. 4.

<sup>4)</sup> Letzteres vermeide ich in Hinblick auf flüchtige Alkaloide und weil ich es meistens für überflüssig halte. Die mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit erwärme ich kurze Zeit (bis auf etwa 50° C.), überzeuge mich dann, dass noch alkalische Reaction in der Flüssigkeit vorhanden und schüttle direct mit Amylalkohol.

<sup>5)</sup> Wobei nicht allein Coniin und Nicotin, sondern z. B. auch Atropin verloren werden kann, auch ein Theil der Alkaloide schon Zersetzungen erfährt.

III. Für die Nachweisung des Strychnins und Brucins habe ich<sup>1)</sup> eine Abscheidungsmethode empfohlen, welche ich später<sup>2)</sup> auch für andere Alkaloide und manche Nichtalkaloide brauchbar fand. Ich gebe diese Methode hier zunächst mit geringen Modificationen so, wie ich sie ursprünglich aufstellte.

Die zu untersuchenden Objecte werden, wenn nöthig, fein zerkleinert und mit schwefelsäurehaltigem Wasser (so dass in dem Gemenge deutlich saure Reaction obwaltet) versetzt. Auf je 100 CC. Speisebrei, den man mit soviel destillirtem Wasser verdünnt hat, dass er später colirt werden kann, nimmt man höchstens 5 CC. verdünnter Schwefelsäure (1:5). Man digerirt bei höchstens 50° C. einige Stunden lang, colirt, behandelt den Rückstand noch einmal mit 100 CC. Wasser bei höchstens 50° C., colirt auch diesen Auszug nach einigen Stunden, mischt beide Colaturen und verdunstet nun im Wasserbade bis fast zur Consistenz eines dünnen Syrup, vermeidet aber, dass die Flüssigkeit weiter concentrirt werde, oder gar vollständig zur Trockne gelange. Der Rückstand wird mit seinem 3—4 fachen Volum Alkohol von 90—95<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Tr. gemischt. Man macerirt 24 Stunden und filtrirt dann die abgeschiedenen fremden Stoffe ab. Das Filtrat wird der Destillation unterworfen, bis der Alkohol übergegangen ist. Die wässrige Flüssigkeit wird auf ca. 50 CC. verdünnt, sie wird mit 20—30 CC. reinen Benzins versetzt, anhaltend geschüttelt, später das Benzin abgehoben und die Operation mit einer neuen Menge von Benzin wiederholt. Nachdem auch das zweite Benzinquantum<sup>3)</sup> abgehoben worden, wird die wässrige Flüssigkeit mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht, auf 40—50° C. erwärmt und dann das freigewordene Alkaloid durch anhaltendes Schütteln mit 20—30 CC. Benzin in dieses übergeführt. Nachdem die erste Menge des Benzins abgetrennt, wird das Schütteln mit einer zweiten gleich grossen Menge wiederholt, beide Benzinlösungen gemischt.<sup>4)</sup> Meistens werden letztere farblos sein und das Alkaloid schon so rein enthalten, dass man, nachdem man filtrirt hat, nur zu verdunsten braucht, um einen Rückstand zu erzielen, der direct auf das Alkaloid geprüft werden kann. Besser ist es indessen zu verdunsten, den Rückstand wieder in säurehaltigem Wasser zu lösen, dann die wässrige Lösung mit Ammoniak zu übersättigen, durch Schütteln wiederum eine Benzinlösung des

<sup>1)</sup> Архивъ судебной мед. Jahrg. 1. Wo hier von „Benzin“ gesprochen wird, ist immer der Kohlenwasserstoff C<sup>6</sup>H<sup>6</sup> (Siedep. 80°) gemeint.

<sup>2)</sup> Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 5, p. 85 und VI, p. 663. Beitr. zur gerichtl. Chemie, p. 282.

<sup>3)</sup> Beide Benzinportionen werden zurückgestellt. Wäre Cantharidin vorhanden, so müsste dieses in sie übergegangen sein und beim Verdunsten der Lösung in einem Zustande zurückbleiben, dass man direct Versuche anstellen kann, ob dieser Rückstand blasenziehende Wirkung besitzt. Ebenso müssten Caffein, Piperin, Cubebin, Digitalin und andere Stoffe in ihm sich vorfinden, falls sie anwesend waren.

<sup>4)</sup> Die durch Abheben getrennte wässrige Flüssigkeit wird ebenfalls zurückgestellt, um später weiter untersucht zu werden.

Alkaloides darzustellen und diese zu verdunsten. Hat man alle wässrige Flüssigkeit entfernt, so kann man in den meisten Fällen das Alkaloid so rein erwarten, dass man mit demselben alle Identitätsreactionen anstellen kann. Es ist vortheilhaft, die Benzinlösung auf verschiedene Uhrgläser zu vertheilen und auf diesen zu verdunsten.

Ausser für Strychnin und Brucin konnte ich diese Methode auch noch für die Untersuchung auf Chinin, Conchinin, Emetin, Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin, Aconitin, Veratrin, Delphinin, Narkotin, Kodein, Papaverin, Thebain, Nicotin, Coniin, wenigstens bedingungsweise, empfehlen.

Morphin und Solanin gehen kaum spurweise in Benzin über, werden dagegen erhalten, wenn man aus der alkalischen wässrigen Lösung statt mit Benzin mit Amylalkohol ausschüttelt. Ausserdem würden, wo gleich statt des Benzins Amylalkohol angewendet würde, die früher genannten Alkaloide in diesen übergehen, doch müsste bei manchen die Reinigung des sauren wässrigen Auszuges unterbleiben, da einzelne von ihnen (Veratrin, Narkotin) schon aus saurer wässriger Lösung theilweise in den Amylalkohol überwandern. Für letztere ist natürlich auch die unveränderte Erdmann-Uslar'sche Methode nur dann brauchbar, wenn man keinen Anspruch darauf macht, alles vorhandene Alkaloid zu gewinnen. Uebrigens sind Amylalkohol und Chloroform diejenigen Flüssigkeiten, welche am reichlichsten färbende Verunreinigungen aufnehmen (auch Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure gehen in Amylalkohol über), und die deshalb überall dort zur Reinigung einer sauren wässrigen Alkaloidlösung benutzt werden können, wo man nur solche Alkaloide zu erwarten hat, die, wie Morphin, Strychnin etc., der sauren wässrigen Lösung durch sie nicht entzogen werden.

Caffein, Colchicëin, Piperin, Delphinoidin lassen sich schon aus sauren wässrigen Lösungen theils vollständig, theils partiell durch Benzin ausschütteln, sie müssen sich also schon in den bei der Reinigung der sauren wässrigen Lösung erlangten Benzinauszügen finden. In diese gehen auch kleine Mengen von Physostigmin und Veratrin über, alle diese Alkaloide aber auch aus der alkalischen Lösung in Benzin.

Theobromin wandert aus saurer wässriger Lösung zwar nicht in Benzin, wohl aber in Chloroform und Amylalkohol über. Auch Colchicëin, Piperin, Veratrin, Delphinin, Caffein, Narkotin und Spuren von Brucin gehen aus saurer wässriger Lösung in Chloroform und Amylalkohol über.

Berberin mengt sich in geringer Menge schon den Chloroform-, Benzin- und Amylalkoholauszügen aus saurer Lösung bei, und geht ziemlich leicht aus alkalischer Flüssigkeit in Chloroform über.

Narcein geht nicht aus saurer oder alkalischer Lösung in Benzin über, aber theilweise (schwer vollständig) aus saurer oder alkalischer Lösung in Amylalkohol und in Chloroform.

Curarin bleibt sowohl bei Behandlung der sauren als der alkalischen Lösung, sei es mit Benzin, Amylalkohol, oder Chloroform, fast vollständig in wässriger Lösung.

Die bezeichneten Verschiedenheiten gestatten, dort, wo mehrere Alkaloide gemeinschaftlich vorhanden sind, dieselben zu sondern. Sie können die Grundlage für die Aufstellung eines Ganges abgeben, der die Erkennung der einzelnen Alkaloide, wo sie allein sind, erleichtert und, wo mehrere gemeinschaftlich vorhanden sind, eine Trennung möglich macht.

Ersetzt man bei der oben besprochenen Methode das Benzin durch Petroleumäther, so entzieht derselbe der (schwefel)sauren wässrigen Lösung ausser Piperin keins der genannten Alkaloide (auch nicht Caffein).

Aus der alkalisch gemachten wässrigen Lösung wandern in Petroleumäther über: Strychnin, Brucin, Chinin, Emetin, reines Aconitin und Delphinin, Veratrin, Papaverin, Coniin, Nicotin, Lobelin und andere flüchtige Amide und Alkaloide, sowie geringe Spuren von Narkotin etc.; bei manchen ist es schwer, sie vollständig durch Petroleumäther zu gewinnen.

Chloroform entzieht der (schwefel)sauren wässrigen Lösung allmählig Caffein, Theobromin, Colchicin, Thebain, Piperin, Papaverin, Narcöin, und zwar alle als freie Alkaloide, nicht als Sulfate. Auch Spuren von Kodein, Veratrin, Physostigmin, Brucin, Cinchonin (theilweise vielleicht nur Verunreinigungen dieser) lassen sich aus saurer Lösung in Chloroform überführen. Aus alkalisch gemachter Lösung nimmt Chloroform ausser den schon aus saurer Lösung übergehenden auf: Strychnin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Emetin, Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin, Aconitin, Veratrin, Morphin (sehr langsam und unvollständig), Kodein, Thebain, Coniin, Nicotin, Berberin und Narcein.

Auch manche stickstofffreien organischen Verbindungen, die als Gifte oder Bestandtheile von Heil- oder Genussmitteln uns interessiren, werden durch Ausschütteln gewonnen. So lassen sich z. B. durch Petroleumäther einer sauren wässrigen Lösung entziehen: Salicylsäure, Capsicin. Durch Benzin werden aus derselben namentlich fortgenommen: Cubebin, Cantharidin, Colocynthin, Elaterin, Caryophyllin, Absinthiin, Menyanthin, Aloëtin, Quassin, Cascarillin, Eriocolin, Gratiolin, Populin, Santonin u. A. Chloroform nimmt ausser den genannten aus derselben auf: Pikrotoxin, Syringin, Saponin (Githagin), Senegin. Das Salicin endlich kann durch Amylalkohol aus saurer oder alkalischer Lösung ausgezogen werden.

Im Allgemeinen werden diese nicht alkaloidischen Stoffe leichter oder mindestens ebensowenig aus saurer Lösung ausgeschüttelt als die Alkaloide, was für ihre Unterscheidung und Trennung von diesen verwerthet werden kann.

Bevor ich dazu übergehe, diese Erfahrungen zur Aufstellung eines Ganges für die Ermittlung von Giften zu verwerthen, ist es

nöthig, einzelne Reactionen vorzuführen, zunächst solche, durch welche die Alkaloidnatur eines Stoffes bewiesen werden kann und durch welche man einzelne der hier zu besprechenden Gifte zu erkennen vermag. Wir werden hiebei Gelegenheit haben, noch einige andere Abscheidungsmethoden und auch einige Reactionen nicht alkaloidischer Körper aus dieser Abtheilung zu besprechen.

§. 159. Bereits oben wurde gesagt, dass die meisten hiehergehörigen Körper Stickstoff als wesentlichen Bestandtheil enthalten. Der gebundene Stickstoff könnte dadurch nachgewiesen werden, dass man eine kleine Probe des (trocknen) Stoffes mit Natrium erhitzt, die rückständige Masse vorsichtig mit Wasser ansieht, den Auszug mit einigen Tropfen einer Eisenoxyduloxylösung versetzt und mit Salzsäure ansäuert. Der Stickstoff geht hier beim Glühen mit Natrium in Cyannatrium über und aus diesem entsteht unter den angegebenen Bedingungen ein Niederschlag von Berlinerblau. Für die meisten Fälle ist ein solcher Versuch indessen nicht zu empfehlen, da einerseits durch denselben ein Theil des oft so kostbaren Materials verbraucht würde, andererseits aber auch fast alle anderen organischen Verbindungen, die Stickstoff enthalten, gleiche Reaction geben.

Auch der Nachweis, dass ein solcher Stoff basischen Charakter besitzt, genügt hier nicht, da einerseits auch nicht giftige, selbst stickstofffreie organische Verbindungen (Aethylenoxyd) diesen theilen, andererseits einige hier zu besprechende Verbindungen, wie schon gesagt, wenig oder keine Basicität besitzen (Colchicin).

Es sind eine Anzahl von Reagentien bekannt, die auf eine grössere oder geringere Reihe von Alkaloiden in einer Weise einwirken, dass dadurch die alkaloidische Natur des fraglichen Stoffes dargethan werden kann. Ich will die wichtigeren derselben hier vorführen.

1) **Phosphormolybdänsäure.** Es war de Vry, der zuerst auf dieses Reagens aufmerksam machte. später hat namentlich Sonnenschein <sup>1)</sup> seine Brauchbarkeit durch Versuche dargethan. Das Reagens wird am besten in Form einer sauren Lösung des Natronsalzes <sup>2)</sup> angewendet. Die Prüfung auf Alkaloide wird so ausgeführt, dass man die Lösung des fraglichen Stoffes in verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure mit einigen Tropfen der Reagenslösung versetzt. Sonnenschein beobachtete die Fällbarkeit von Morphin, Narkotin, Chinin, Cinchonin, Kodein, Strychnin, Bruzin, Veratrin, Jervin, Aconitin, Emetin, Caffein, Theobromin, Solanin, Colchicin, Delphinoidin, Berberin, Atropin (Daturin), Comin, Nicotin, Piperin. Die Niederschläge entstehen nach kurzer Zeit, sind amorph, meist gelblich gefärbt, der von Narkotin, Kodein, Piperin etwas mehr braungelb, der von Bruzin ockergelb, von Solanin citrongelb, von Chinin, Cinchonin, Strychnin weissgelb, von Delphinin graugelb, von Berberin schmutziggelb. Ein Theil derselben (Strychnin, Morphin etc.) kann später noch zu Farbenreactionen verwendet werden (Struve). Die Niederschläge einzelner Alkaloide werden im Laufe

<sup>1)</sup> Ueber ein neues Reagens auf Alkaloide — Berliu 1857 — Ernst Kühne. Auch *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 104, p. 45. Ueber die Grenze d. Empfindlichkeit dieses und einiger anderer Gruppenreagentien vergl. auch Rhyne im *Jahresb. f. Pharm.* Jg. 1886, p. 244.

<sup>2)</sup> Molybdänsaures Ammoniak in saurer Lösung zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von phosphorsaurem Natron gebracht, der nach etwa 24 Stunden entstandene gelbe Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und in Sodalösung aufgenommen, letztere Lösung verdunstet und der Rückstand so lange erhitzt, als noch Ammoniak entweicht. Das erkaltete Residuum wird in Wasser gelöst, mit so viel Salpetersäure versetzt, dass der ursprünglich entstandene Niederschlag wieder verschwindet.

der Zeit (wenn sie innerhalb der Flüssigkeit verbleiben, aus welcher sie präcipitirt wurden) grünlich oder bläulich, was von einer Reduction der Molybdänsäure abhängig ist, die auf Kosten des Alkaloides und begleitender Körper vor sich geht. Einzelne Alkaloidniederschläge färben sich mit Ammoniakflüssigkeit blau (Berberin, Bebeerin, Coniin) oder grün (Brucin, Kodein), indem sie sich lösen. Die Lösung wird beim Erwärmen theils farblos, theils braun (Brucin) oder orangeröth (Kodein) gefärbt. Der Niederschlag des Chinoidin färbt sich mit Aetzkalkflüssigkeit berlinerblau.<sup>1)</sup> Alkohol, Aether, verdünnte Mineralsäuren (ausser Phosphorsäure) lösen die Niederschläge in der Kälte nicht, concentrirte Salzsäure, heisse Salpetersäure und Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure lösen. Auch die kaustischen Alkalien, die Carbonate, Borate, Phosphate der Alkalien lösen, Aetzkalk, Aetzbaryt, Blei- und Silberoxyd zersetzen, indem sie das Alkaloid frei machen. Bei Strychninlösungen tritt der Niederschlag noch bei 0,000071 Gramm in 1 CC. Flüssigkeit ein. Auch viele andere Derivate des Ammoniaks, z. B. Anilin, Chinolin, Sinamin, die Aethyl-, Methyl-, Anylamine etc. geben ähnliche Niederschläge. Von nichtalkaloidischen Giften werden namentlich Digitalin und Helleborin gefällt. Der Niederschlag des ersteren, mit der Flüssigkeit erwärmt, löst sich, nach Trapp, mit intensiv grüner Farbe; diese Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak tiefblau. Trapp sah die Reaction noch bei 0,000014 Grm. eintreten. Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Asparagin werden nicht präcipitirt. Wenn man empfohlen hat, aus wässrigen Flüssigkeiten, in denen das Alkaloid mit anderen organischen und unorganischen Stoffen gemengt ist, dasselbe mittelst Phosphormolybdänsäure zu präcipitiren, dann aus dem Niederschlage mittelst Aetzbaryt frei zu machen und durch Alkohol in Lösung anzusehen, so möchte ich davor warnen, diese Methode als allgemein brauchbar anzusehen. Es steht dem namentlich der Umstand entgegen, dass der Niederschlag mancher Pflanzenbasen nicht beständig genug ist, um nicht über kurz oder lang secundäre Zersetzungen erfahren zu können, die ausser der Molybdänsäure auch das Alkaloid ergreifen.

2) **Metawolframsäure**, frei oder in Form des Natronsalzes oder endlich als phosphorwolframsaures Natron anzuwenden, ist zuerst von Scheibler<sup>2)</sup> empfohlen; sie giebt ähnliche Niederschläge als die vorige Verbindung. Im Ganzen sind die Niederschläge beständiger als die der Phosphormolybdänsäure, einzelne aber minder schwerlöslich. Ueber die Genauigkeit der Reaction theilte Scheibler mit, dass bei ihr noch 0,0000002 Grm. Strychnin sich durch eintretende Opalescenz, 0,0000001 Grm. als abfiltrirbare Flocken zeigen.

3) **Phosphorantimonsäure**, von Schulze empfohlen.<sup>4)</sup> Das Alkaloid wird in einer mit Hilfe von etwas Schwefelsäure bereiteten wässrigen Lösung angewendet. Die Niederschläge sind amorph, meist weiss. Derjenige des Brucins wird beim Erwärmen roth und löst sich bei längerem Erhitzen mit weinrother Farbe. Wird das Erhitzen lange fortgesetzt, so schwindet allmählig die rothe Farbe wieder und es entsteht ein weisslicher Niederschlag. Noch bei 10000-facher Verdünnung tritt die Reaction ein. Der Niederschlag ist bei folgenden Alkaloiden beobachtet und tritt bei den beigefügten Verdünnungen noch ein: Strychnin in 5000 Wasser giebt weissliche Flocken, in 25000 geringe Trübung. Chinin, Cinchonin, Veratrin in 1000 Wasser Flocken, in 5000 opalisirende Flüssigkeit. Caffein in 1000 Wasser keine Reaction. Theobromin 1:1000 geringe Trübung. Piperin bei ziemlich starker Verdünnung gelbe Trübung. Atropin in 1000 Wasser giebt weissen Niederschlag, beim Erhitzen sich anfangs lösend, dann in reichlichem Masse sich wieder abscheidend. Auch bei 5000-maliger Verdünnung ist die Reaction noch deutlich wahrnehmbar. Aconitin, Narkotin, Kodein in 1000 Wasser geben Niederschläge. Morphin

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. 1, p. 49.

<sup>2)</sup> Mayer, Oestr. Zeitschr. f. Pharm., Bd. 2, p. 232.

<sup>3)</sup> Arch. f. Pharm., Bd. 59, p. 182 u. Erdm. Journ. f. pr. Chem., Bd. 80, p. 211.

<sup>4)</sup> Annal. d. Chem., Bd. 109, p. 177. Das Reagens wird bereitet, indem man in eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung von phosphorsaurem Natron Antimonsuperchlorid tropft, so dass etwa auf 9 Vol. der Salzlösung 1 Vol. des letzteren kommt.

1:1000 keine Reaction. Nicotin 1:250 schwache Trübung. Coniin 1:250 schwache Opalescenz. Im Ganzen ist die Empfindlichkeit dieses Reagens geringer als die der Phosphormolybdänsäure. Nur beim Atropin übertrifft die Antimonphosphorsäure die letztere.

4) **Kaliumquecksilberjodid** wurde von Planta und Delfs, auch von Cossa und Carpené als Reagens auf Alkaloide vorgeschlagen.<sup>1)</sup> Die meisten Alkaloide geben, wenn sie in wässriger Lösung ihrer schwefelsauren oder chlorwasserstoffsauren Salze angewendet werden, mit diesem Reagens weisse oder gelbliche Niederschläge, die theils amorph, theils krystallinisch sind. Ein Theil der anfänglich amorph fallenden Niederschläge wird mit der Zeit (nach 24—48 Stunden) ebenfalls noch krystallinisch. Unter einer grösseren Anzahl von mir untersuchter Alkaloide sah ich die Krystallinität des Niederschlages nicht eintreten bei verdünnten Lösungen von Narkotin, Thebain, Narcein, Emetin, Aconitin, Delphinoidin, Bebeerin. Keinen Niederschlag sah ich in verdünnten Lösungen von Caffein, Theobromin, Solanin, Colchicin. Ganz besonders charakteristisch ist nach meiner Erfahrung die Reaction des Stoffes gegen Coniin und Nicotin. In den Lösungen dieser Alkaloide bringt das Mayer'sche Reagens anfangs einen weissen amorphen Niederschlag hervor, der bald harzig zusammenballt und sich fest an die Wandungen des Glases anlegt. Nach 24—36 Stunden erfolgt häufig Umlagerung zu so schön ausgebildeten und so deutlich dem blossen Auge erkennbaren Krystallen, wie ich sie sonst bei keinem anderen Alkaloide eintreten sah. Die Grenze der Empfindlichkeit ist für einzelne Alkaloide von Mayer aufgesucht worden. Er verlegt dieselbe für Morphin auf 2500malige Verdünnung. Für Strychnin auf 15000malige Verdünnung. Brucin, Conchulin, Narkotin auf 5000malige Verdünnung, Chinin auf 12500malige Verdünnung, Cinchonin auf 7500malige Verdünnung, Atropin auf 700malige Verdünnung, Nicotin auf 2500malige Verdünnung, Coniin auf 800malige Verdünnung.

Als ein Mittel, Alkaloide aus Gemengen mit anderen Stoffen abzuschneiden, wozu man es empfohlen, eignet sich das genannte Reagens hier nicht. Wenn auch Mayer behauptet, dass extractive Materien die Fällung nicht beeinträchtigen, so giebt er doch zu, dass freies Ammoniak, Weingeist, Essigsäure dieselbe stören. Es liesse sich die Zahl der ebenfalls noch störenden Stoffe leicht um ein bedeutendes vermehren.<sup>2)</sup> Endlich will ich noch die Bemerkung hinzufügen, dass bei vielen Alkaloiden die Niederschläge wenig beständig sind. Ein nicht unbedeutlicher Theil färbt sich schon nach kurzer Zeit gelb oder braun von ausgeschiedenem Jod und dunstet auch freies Jod ab. In solchen Fällen ist immer zu befürchten, dass die Zersetzung sich auch auf das Alkaloid ausdehnen könne, also das, was man später gewinnt, nicht mehr das unveränderte Gift darstelle.

Mayer hat ferner die Lösung, deren Zusammensetzung ich angegeben, zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide benutzt. Nach seinen und später von mir angestellten Versuchen entspricht je ein CC. derselben

$\frac{1}{20000}$	von einem Aequivalent	Strychnin	=	0,0167	Gramm.
$\frac{1}{20000}$	"	Brucin	=	0,0197	"
$\frac{1}{60000}$	"	Chinin	=	0,0108	"
$\frac{1}{60000}$	"	Cinchonin	=	0,0102	"
$\frac{1}{60000}$	"	Chinidin	=	0,0120	"
$\frac{1}{20000}$	"	Atropin	=	0,0195	"
$\frac{1}{20000}$	"	Veratrin	=	0,0296	"
$\frac{1}{80000}$	"	Morphin	=	0,0200	"
$\frac{1}{20000}$	"	Narkotin	=	0,0213	"
$\frac{1}{40000}$	"	Nicotin	=	0,00405	"
$\frac{1}{20000}$	"	Coniin	=	0,00125	"

<sup>1)</sup> Man nimmt am Besten die von Mayer empfohlene titrirte Lösung und stellt dieselbe dadurch dar, dass man 13,546 Gramm Quecksilberchlorid und 43,8 Gramm Jodkalium in Wasser löst und die Lösung auf 1 Liter bringt (Pharm. Zeitschr. f. Russland. J. 2, p. 502).

<sup>2)</sup> Vergl. meine „Chemische Werthbestimmung starkwirkender Drogen“. St. Petersburg. Röttger. 1874 und meine „Chemische Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen“. Göttingen, Ruprecht. 1882.

Da fast bei jedem Alkaloide kleine Modificationen der Methode nöthig sind, deren Erörterung hier zu weit führen würde, so verweise ich auf meine „chem. Werthbest.“ und „Pflanzenanalyse“.

Uebrigens muss ich bemerken, dass Delfs, der sein Reagens geradeswegs durch Lösen von rothem Jodquecksilber in Jodkaliumsolution darstellte, etwas andere Resultate als die oben beschriebenen erhielt. So sah er in sauren Lösungen des Caffeins amorphem Niederschlag entstehen, der bald krystallinisch wurde, während er an den Präcipitaten der übrigen Alkaloide keinen solchen Uebergang in den krystallinischen Zustand beobachten konnte.<sup>1)</sup>

De Vry und Valser<sup>2)</sup> haben auch mit einer Lösung von Quecksilberjodür in Jodkalium bei Alkaloiden gelbweisse Niederschläge erzielt, die von Alkohol oder Aether aufgenommen wurden, wenn das Alkaloid selbst in diesen Flüssigkeiten löslich war. Caffein und Theobromin werden nach Valser nicht gefällt.

5) **Kaliumwismuthjodid** habe ich als ein empfindliches Reagens auf Alkaloide erkannt.<sup>3)</sup> Man wendet das Alkaloid in wässriger Lösung an, die freie Schwefelsäure enthalten muss (auf 10 CC. Flüssigkeit 4 Tropfen concentrirte Schwefelsäure). Gegenwart von wenig Alkohol schadet nicht, grössere Mengen sind zu vermeiden. Ebenso ist Aether und besonders jede Spur Amylalkohol auszuschliessen. Die meisten Alkaloide geben orangerothe amorphe Niederschläge. Narcein, Theobromin, Veratrin, Digitalin, Solanin geben zwar in sehr verdünnter Lösung nur schwache Trübung, in concentrirterer Lösung erfolgt aber ebenfalls Niederschlag und beim Theobromin ist derselbe krystallinisch. Die Niederschläge der erstgenannten Alkaloide ballen beim Erwärmen anfangs meistens etwas zusammen, ein Theil derselben löst sich bei fortgesetztem Erhitzen und scheidet sich dann beim Erkalten wieder theilweise ab. Ammoniak, Alkalihydrate und kohlensaure Salze der Alkalien zersetzen unter Abscheidung von weissem Wismuthoxydhydrat oder basischem Carbonat. Zur Abscheidung der Alkaloide qualificirt sich das Reagens selten, da die Niederschläge noch weniger beständig sind als die des vorigen. Die Genauigkeit der Reaction scheint für die meisten Alkaloide mindestens der des vorigen Reagens gleich zu kommen; sie übertrifft häufig diejenige der Phosphormolybdänsäure. In einer Lösung von 10 CC. Wasser und 4 Tropfen concentrirter Schwefelsäure gab von Strychnin noch  $\frac{1}{10000}$  Gramm schwache Trübung,  $\frac{1}{25000}$  Gramm deutliche Trübung. Von Brucin gaben  $\frac{1}{25000}$  Gramm schwache Trübung,  $\frac{1}{10000}$  Gramm flockigen Niederschlag. Von Atropin  $\frac{1}{10000}$  Gramm schwache Trübung,  $\frac{1}{10000}$  Gramm flockigen Niederschlag. Von Morphin  $\frac{1}{5000}$  Gramm schwache Trübung,  $\frac{1}{2500}$  Gramm geringen Niederschlag. Von Chinin schon  $\frac{1}{50000}$  Gramm starke Trübung. — Harnstoff, Hippursäure, Harnsäure, Kreatin, Kreatinin, Asparagin werden nicht gefällt.

6) **Kaliumkaliumjodid** ist von Marmé empfohlen.<sup>4)</sup> Derselbe fand, dass die wichtigeren Alkaloide durch dieses Reagens gefällt werden, Strychnin und Chinin noch bei 10000facher Verdünnung. Glycoside, dann Asparagin, Allantoin, Alloxan, Cystin, Guanin, Harnstoff, Kreatin, Kreatinin, Lencin, Taurin, Nanthin, Caffein und Ammoniaksalze werden nicht gefällt. Die Niederschläge sind in Alkohol und im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich; sie zersetzen sich meist allmählig ähnlich wie die in 4 und 5 erhaltenen. Ich kann die Erfahrungen Marmé's vollkommen bestätigen. In Lösungen von etwa 1 : 10000 konnte ich noch für die meisten Alkaloide Niederschläge gewinnen (von Veratrin, Atropin, Narcein erst in concentrirteren Lösungen). Verdünnte Lösungen von Theobromin, Solanin, Colchicin gaben mir keinen Niederschlag. Die meisten der bezeichneten

<sup>1)</sup> N. Jahrb. f. Ph., Bd. 2, p. 31.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch., Bd. 2, p. 79.

<sup>3)</sup> Pharm. Zeitschr. f. Russl. J. 5, p. 82. Das Reagens bereite ich dadurch, dass ich Wismuthjodid in warmer concentrirter Lösung von Jodkalium in Wasser löse und die Flüssigkeit mit noch einmal so viel concentrirter Jodkaliumsolution versetze, als dazu nothwendig war. Auch durch Zusammenreiben von Mag. Bismuthi, Jodkalium, Wasser und Zusatz von etwas verd. Schwefelsäure wird es erhalten. Vergl. auch Mangini im L'Orosi. Ann. 6, p. 330 (1883).

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. rat. Med. Jg. 1867. Das Reagens wird in ähnlicher Weise aus Jodkalium bereitet wie das vorige.

Niederschläge sind anfangs farblos und werden erst allmählig gelblich. Der Niederschlag des Berberins ist, wie zu erwarten war, sogleich gelb. Die Mehrzahl der Niederschläge fand ich anfangs amorph, aber bald krystallinisch werdend. Einen solchen Uebergang konnte ich nicht beobachten bei den Niederschlägen von Berberin, Narkotin, Delphinin, Aconitin, Thebain, Cocain, Sanguinarin, Piperin und Coniin. Sehr schön krystallinisch wird das Nicotinpräcipitat (ähnlich wie bei 4) und dasjenige des Morphins (seidenglänzende Nadeln), Kodeins (quadratische Tafeln), Cinchonidins (lange haarförmige Krystalle) und Papaverins.<sup>1)</sup> Auch dieses Reagens hat man zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden in Vorschlag gebracht.

Einige Alkaloide geben auch mit Kaliumzinkjodid Niederschläge. In Lösungen, deren Concentration zwischen 1:3000 und 1:6000 schwankte, erhielt ich durch das angegebene Reagens bei Strychnin, Brucein, Chinin, Conchinin, Kodein, Papaverin Niederschläge, die entweder sogleich krystallinisch waren, oder doch bald krystallinisch wurden. Die Niederschläge sind meist zu Anfang weiss, färben sich aber mehr oder minder schnell gelblich. Conchinin wird sogleich gelblich krystallinisch gefällt, der Niederschlag zeigt Dichroismus. Amorph bleibenden Niederschlag erhielt ich bei Berberin. Sehr geringe Niederschläge, die nur auf einer Zersetzung des Reagens zu beruhen scheinen, sah ich beim Cinchonin, Cinchonidin, Narkotin, Veratrin, Atropin, Thebain eintreten, keinen Niederschlag bei Morphin, Nicotin, Coniin, Caffein. Narcein scheidet allmählig lange haarförmige Krystalle ab, die nach 24 Stunden schön blau gefärbt erschienen. Sehr charakteristisch ist dies Reagens auch für Kodein, bei dem die Abscheidung langer haarförmiger Krystalle so reichlich ist, dass man das Glas umkehren kann, ohne von der Flüssigkeit zu verschütten.

7) **Kaliumplatincyantür** ist namentlich von Schwarzenbach und Delfs empfohlen.<sup>2)</sup> Ersterer hat für Morphin und Strychnin nachgewiesen, dass der Niederschlag weisskrystallinisch ist. In Chininlösungen erhielt er einen weissen amorphen Niederschlag. Delfs erhielt in Chinin- und Cinchonidinlösungen keinen Niederschlag, wohl aber in den Lösungen des Cinchonins und Chinidins krystallische Niederschläge. Der des Cinchonins schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen zu violetter Flüssigkeit. Brucein giebt ebenfalls krystallinischen Niederschlag. Im Allgemeinen stimmen sämmtliche Präcipitate darin überein, dass sie sich beim Erwärmen lösen, in der Kälte wieder abscheiden. Der Strychninniederschlag zeigt schönes Farbenspiel. Die Verbindungen besitzen noch die Reactionen der in ihnen vorhandenen Alkaloide.<sup>3)</sup>

8) **Kaliumsilbercyanid**<sup>4)</sup> gab mir in Lösungen verschiedener Alkaloide von der Concentration der in 6 angewendeten ebenfalls Niederschläge, die theilweise bald krystallinisch wurden. Ich erhielt in der Lösung von Strychnin allmähliche Abscheidung farbloser schön haarförmiger Krystalle, von Brucein anfangs keinen, später farblos krystallinischen Niederschlag, von Chinin, Conchinin, Cinchonin und Cinchonidin sogleich weissen käsigen, allmählig compacter werdenden Niederschlag, der nach etwa 24 Stunden Anfänge von Krystallisation erkennen liess. Veratrin und Berberin gaben amorph bleibenden Niederschlag, Morphin und Kodein erst nach mehreren Stunden geringen krystallinischen Absatz, Narkotin und Papaverin sogleich amorphen Niederschlag, der beim Narkotin bald gelatinös wurde und bei beiden später krystallinisch, Solanin allmählig amorphen Niederschlag; keinen Niederschlag sah ich in den Lösungen von Caffein, Atropin, Aconitin, Narcein, Nicotin, Coniin,

<sup>1)</sup> Vergl. Schreff im Apotheker. Jg. 9, p. 143.

<sup>2)</sup> Wittstein's Vierteljahrscr. Jg. 6, p. 422 u. 8, p. 518 und Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. Jg. 1863, p. 630.

<sup>3)</sup> Ueber die Brauchbarkeit als Gruppenreagens sind weitere Versuche abzuwarten. — Ueber die Reactionen der Chinaalkaloide vergl. übrigens auch noch van der Burg in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Ch., Bd. 4, p. 273.

<sup>4)</sup> Das Reagens wird durch Eintragen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in einen beträchtlichen Ueberschuss einer Lösung von reinem Cyankalium dargestellt, es wird am Besten ex tempore bereitet, da es sich bald zersetzt.

Colchicin eintreten. Zu allen diesen Proben muss das Reagens im Ueberschuss zu möglichst wenig saurer Lösung gesetzt werden.

Silbernitrat allein bewirkt bei manchen Alkaloiden Reduction und zwar schnell und schon in der Kälte beim Coniin, Apomorphin, etwas langsamer beim Berberin, Brucein, Kodein, Colchicin, Curarin, Emetin, Morphin, Strychnin, Veratrin. (Vergl. Hager, Ph. Centrbl. Jg. 1885, p. 105.)

Auch mit Kaliumkupfercyanür<sup>1)</sup> erhielt ich in den Lösungen einiger Alkaloide Niederschläge, doch reicht die Empfindlichkeit der Reactionen nicht weit. In Lösungen von schwefelsaurem Morphin 1:200 traten allmählig ein krystallinischer Niederschlag ein, in Cinchonin-, Chinin- und in Strychninlösungen von ähnlicher Concentration sogleich krystallinische Präcipitate, in Bruceinlösungen allmählig einige Krystalle, in Lösungen von Atropin und Coniin keine Fällung.

Endlich will ich hier bemerken, dass Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid, ebenso Rhodankalium und Nitroprussidnatrium mit manchen Alkaloiden schwerlösliche Niederschläge geben.<sup>2)</sup> Wo dieselben besonders beachtenswerth sind, werde ich das später bei Besprechung des Alkaloides hervorheben.

9) **Platinchlorid** giebt graue oder gelbweisse, auch rein gelbe Niederschläge. Lösungen von 1:3000 mit säurefreiem Platinchlorid behandelt, verhalten sich wie folgt:

Strychnin, Brucein und Curarin geben sofort gelben Niederschlag, allmählig krystallinisch werdend, in kalter Salzsäure nicht löslich. Chinin und Conchinin fast weissen Niederschlag, in der Kälte in Salzsäure nicht löslich. Cinchonin citronengelben, amorph bleibenden Niederschlag, in kalter Salzsäure unlöslich. Caffein anfangs keinen Niederschlag, nach 1—2 Stunden fast weisse lange haarförmige Krystalle, die von Salzsäure in der Kälte nicht gelöst werden. Theobromin (saure Lösung) anfangs Opalescenz, später braune Flocken. Emetin gelbweissen Niederschlag. Berberin sogleich gelben Niederschlag, in kalter Salzsäure löslich. Atropin, Aconitin, Physostigmin, Narkotin, Kodein und Veratrin werden in dieser Verdünnung nicht gefällt.<sup>3)</sup> Morphin giebt erst allmählig geringe Trübung, nach 24 Stunden krystallinischen Niederschlag, den Salzsäure in der Kälte nicht löst. Papaverin liefert weissen Niederschlag, den Salzsäure schon in der Kälte löst. Thebain citronengelben Niederschlag, der nach einiger Zeit scheinbar Anfänge von Krystallisation zeigt. Narcein anfangs keine Trübung, nach einer halben Stunde beginnt Absatz von gelben Krystallen, die mit dem blossen Auge als solche erkennbar sind. Nicotin fast weissen Niederschlag, in Salzsäure löslich. Coniin keinen Niederschlag (auf Zusatz von Alkohol oder Aether gelben Niederschlag). Colchicin wie Morphin. Solanin, Digitalin bleiben klar. Bebeerin orangegelben Niederschlag, amorph bleibend, in der Kälte nicht löslich in Salzsäure. Bei einigen Alkaloiden tritt beim Erwärmen des Platinchloridniederschlags in der Flüssigkeit, in welcher er entstand, eine charakteristische Färbung ein (Aspidospermin violett).

Dieses Reagens kann für die Identitätsbestimmung mancher Alkaloide von Wichtigkeit werden. Meistens sind die Platindoppelchloride der alkaloidischen Stoffe leicht von fremden Stoffen zu reinigen und, da sie ziemlich beständig sind, auch leicht von constanter Zusammensetzung zu gewinnen. Beim Glühen an der Luft liefern sie metallisches Platin, dessen Menge für die meisten Alkaloide genau festgestellt worden. Da die Moleculargewichte der verschiedenen Alkaloide nicht gleich sind, so werden gewogene Mengen des Doppelsalzes verschiedener Alkaloide auch verschieden grosse Mengen von Platin hinterlassen müssen, ein Umstand, der zur Unterscheidung derselben ausgenutzt werden kann.

<sup>1)</sup> Durch Eintragen von Kupfervitriol in überschüssige Lösung von Cyankalium.

<sup>2)</sup> Vergl. auch Zeitschr. des österr. Apothekervereins. Jg. 7, p. 142.

<sup>3)</sup> Womit aber natürlich nicht gesagt sein soll, dass einzelne, z. B. Atropin, bei grösserer Concentration ihrer Lösungen nicht präcipitirt werden.

Selbstverständlich wird das Resultat solcher Vergleiche um so sicherer sein, je grösser die Differenz in der Sättigungscapacität der zu unterscheidenden Alkaloide ist.

Für die bei 100° getrockneten Platindoppelchloride einzelner alkaloidischer Stoffe hat man bisher folgenden Procentgehalt an Platin festgestellt:

Für Strychnin 18,16% (Nicholson u. Abel); Brucin 16,52% (Varrentrapp u. Will); Chinin 26,26% (Gerhardt); Conchinin <sup>1)</sup> 27,38% (Hesse); Cinchonin 27,36% (Hlasiwetz); Caffein 24,58% (Nicholson); Theobromin 25,55% (Keller); Piperin 12,70% (Northeim); Berberin 18,11% (Fleitmann); Morphin (19,52% (Liebig); Narkotin 15,72—15,95% (Wertheim); Kodein 19,11% (Anderson); Papaverin 17,82% (Merk); Thebain 18,71% (Anderson); Narcein 14,52% (Hesse); Nicotin 34,25% (Barral), Coniin 29,38% (Ortigosa).

Kaliumplatinjodid, gemischt aus Platinchlorid und Jodkalium bis der anfänglich entstehende Niederschlag wieder schwindet, wurde von Selmi als Alkaloidreagens empfohlen.<sup>2)</sup> Ebenso empfiehlt er das Golddoppeljodid des Kaliums.

10) **Goldchlorid** giebt meist gelbe oder weissliche Niederschläge. Bei neutralen wässrigen Lösungen von gleicher Concentration, wie sie zu den vorigen Versuchen gedient haben, gab (möglichst neutrales) Goldchlorid folgende Reactionen (die Proben wurden im Dunkeln aufbewahrt).

Strychnin und Brucin schmutziggelbe amorphe Niederschläge, in kalter Salzsäure leicht löslich. Chinin, Conchinin, Cinchonin und Emetin citronengelbe amorphe Niederschläge. Caffein bleibt anfangs klar, setzt dann allmählig (10—15 Stunden) citronengelben krystallinischen Niederschlag ab. Theobromin (saure Lösung) anfangs kaum Trübung, langsam entstehen später wenig nadelförmige Krystalle. Berberin sogleich schön orange Niederschlag. Atropin schön citronengelben hyalinen Niederschlag. Aconitin citronengelben Niederschlag, die Goldverbindung wird allmählig reducirt. Veratrin sogleich reichlich lichtgelben amorphen Niederschlag. Physostigmin reducirt allmählig. Morphin sogleich reichlichen citronengelben Niederschlag, der schon im Verlaufe einer Stunde dunkler wird und nicht in kalter Salzsäure löslich ist. Narkotin anfangs leise Trübung, die sogleich schwindet; die Flüssigkeit setzt bald blauen Absatz ab und an den Wänden des Glases findet sich nach 24 Stunden das Gold regulinisch abgeschieden. Kodein bleibt klar. Papaverin giebt dunkelgelben Niederschlag, der allmählig Anfänge von Krystallisation zeigt. Thebain sehr reichlichen rothbraunen Niederschlag. Narcein sofort gelben amorphen Niederschlag, nach 20—30 Stunden findet sich reducirtes Gold. Nicotin bleibt klar, erst in concentrirteren Lösungen entsteht ein rothgelber Niederschlag, den Salzsäure schwierig löst. Coniin anfangs geringe Trübung, später stärker werdend, der Niederschlag ist in Salzsäure schwer löslich. Colchicin bleibt anfangs klar, trübt sich allmählig, hat nach  $\frac{1}{2}$  Stunde gelbe Flocken und nach 24 Stunden regulinisches Gold abgesetzt. Solanin (sauer) bleibt klar. Delphinin citronengelben amorpher Niederschlag. Bebeerin wird dunkelgelb präcipitirt. Der Niederschlag ist in kalter Salzsäure theilweise löslich. Die Goldchloridniederschläge einiger Alkaloide zersetzen sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit, aus der sie gefällt wurden, und färben diese dann in charakteristischer Weise (Quebrachin roth bis rothbraun, Pereirin schön roth, Chinamin und Paytin roth). Auch die Niederschläge, welche in der Lösung von Alkaloiden durch Goldchlorid entstehen, können, da auch sie oft eine constante Zusammensetzung besitzen und demnach beim Glühen einen bestimmten Procentgehalt an Gold hinterlassen, mitunter dazu dienen, die Identität des Alkaloides mit dem Vermutheten zu beweisen.

Bei 100° getrocknet enthält der Niederschlag des Goldchlorides mit Strychnin 29,15% Gold (Nicholson u. Abel); der des Conchinins 40,04% (Hesse); des Caffeins 37,02% (Nicholson); des Berberins 29,16% (Perrins); des Atropins 31,37% (Planta); des Veratrin 21,01% (Merk).

<sup>1)</sup> Bei 130° getrocknet.

<sup>2)</sup> Mem. della Acad. di Bologna S. 3. T. 6. 1875.

Eine Wiedergewinnung des Alkaloides aus dem nicht durch Glühen zerstörten Theile des Goldniederschlages kann versucht werden.

Auch das Iridiumchlorid (am Besten in Verbindung mit Chlornatrium) präcipitirt nach Planta<sup>1)</sup> manche Alkaloide (Morphin nicht), ebenso Palladiumchlorid und Palladiumchlorür.

11) **Quecksilberchlorid** (Lösungen wie oben). Strychnin giebt amorphem allmählig krystallinisch werdenden Niederschlag. Brucin, Chinin, Conchinin und Cinchonin geben amorph bleibenden Niederschlag, den Salzsäure schon in der Kälte löst; der aus concentrirten Brucinlösungen fallende Niederschlag wird allmählig krystallinisch; der Niederschlag des Chinin wird auch von Salmiaklösung gelöst. Emetin giebt geringe Trübung. Caffein bleibt anfangs klar, giebt aber später bis halbzolllange nadelförmige Krystalle, die schon in kalter Salzsäure löslich sind. Theobromin geringe Trübung. Berberin starken gelben amorphem Niederschlag, den selbst warme Salzsäure nur theilweise löst. Atropin anfangs geringe Trübung, später reichlicher, in Salzsäure theilweise löslich. Aconitin wie Strychnin. Veratrin bleibt anfangs klar, lässt später amorphem Niederschlag fallen, löslich in kalter Salzsäure. Morphin bleibt klar. Narkotin, Kodein geringe Trübung, allmählig reichlicher, nach 24 Stunden partiell krystallinisch werdend. Papaverin, Thebain anfangs gelbliche Trübung, später stärker werdend, auf Zusatz kalter Salzsäure leicht schwindend. Narcein bleibt klar. Nicotin, Coniin wie Strychnin, der Niederschlag des Nicotin ist vorübergehend in Salmiaklösung löslich. Colchicin bleibt klar. Delphinin weisse Trübung, später amorphem Niederschlag, in warmer Salzsäure löslich. Solanin bleibt klar. Bebeerin amorphem gelblichen Niederschlag, in kalter Salzsäure löslich.

12) **Saures chromsaures Kali**. In Lösungen, wie zu den vorigen Versuchen, giebt gesättigte Solution von saurem chromsaurem Kali bei Strychnin gelben Niederschlag, bald krystallinisch werdend. Die Krystalle nehmen mit concentrirter Schwefelsäure prachtvoll blauviolette Färbung an. Brucin anfangs keinen Niederschlag, allmählig lange, oft dem blossen Auge sichtbare Krystallnadeln.<sup>2)</sup> Chinin, Conchinin, Cinchonin und Emetin bleiben anfangs klar, trüben sich allmählig und setzen gelben amorphem Niederschlag ab. Concentrirte (neutrale) Lösungen geben sogleich Niederschlag, der bald krystallinisch wird, wenigstens bei Chinin und Conchinin. Caffein bleibt klar. Theobromin (saure Lösung) anfangs klar, allmählig amorphem Niederschlag absetzend. Berberin gelben amorphem Niederschlag. Atropin, Aconitin, Veratrin, Morphin, Narkotin, Kodein, Papaverin und Thebain anfangs klar, allmählig Niederschlag bildend, der nicht deutlich krystallinisch erscheint. Narcein (saure Lösung) anfangs klar, allmählig Niederschlag bildend, dessen Krystallinität schon mit blossem Auge erkennbar ist. (Neutrale Lösung bleibt klar.) Nicotin, Coniin, Colchicin und Delphinin wie Atropin. Solanin bleibt klar. Bebeerin sogleich Flocken, die amorph bleiben.

Auch das **Kaliumpermanganat** hat sich zuerst beim Cocain und dann auch bei anderen Alkaloiden als ein empfindliches Fällungs- resp. Erkennungsmittel erwiesen. Der Niederschlag des Cocains ist violettroth und ziemlich beständig, die des Narcein, Papaverin, Narkotin sind pfirsichblüthroth und beim Papaverin und Narkotin weniger beständig. Viele Alkaloide scheiden aus der Permanganatlösung bald Mangansuperoxyhydrat aus (Chinin, Cinchonidin, Cinchonin, Brucin, Veratrin, Colchicin, Coniin, Nicotin, Physostigmin, Kodein, Thebain), andere färben sich roth und reduciren nur sehr langsam (Atropin, Pilocarpin, Berberin, Piperin, Strychnin). Apomorphin färbt dunkelgrün, Morphin (salzsaure Lösung) scheidet weisses Pseudomorphin aus. (Vergl. Beckurts im Jahrb. f. Pharm. Jg. 1886, p. 244.)

13) **Pikrinsalpetersäure** bringt mit den meisten Alkaloiden, wenn sie in nicht zu verdünnten Lösungen als freie Alkaloide, Sulfate oder Chloride angewendet werden, gelbe Niederschläge hervor, die z. Th. krystallinisch werden.

<sup>1)</sup> „Das Verhalten der wichtigsten Alkaloide gegen Reagentien“. Heidelberg 1846.

<sup>2)</sup> Ueber das Verhalten beider Niederschläge unter dem Mikroskop siehe später.

Besonders beachtenswerth sind die Niederschläge von Strychnin, Brucin, Atropin (über das mikroskopische Aussehen der Niederschläge vergleiche Helwig „Das Mikroskop in der Toxicologie“. Mainz, Zabern, 1865).

Aus Lösungen, wie sie zu den oben besprochenen Versuchen mit Platinchlorid etc. dienten, fällt concentrirte wässrige Lösung von Pikrinsäure folgende Alkaloide nicht: Caffein, Theobromin, Atropin<sup>1)</sup>, Aconitin, Morphin, Kodein, Coniin, Colchicin, Solanin, Digitalin.

Vorübergehend trübt sich, bleibt aber später klar: Nicotin. Säurefreie Lösung giebt gelben krystallinischen Niederschlag (lange verfilzte Nadeln).

Amorph werden gefällt und bleiben die Niederschläge auch später unkrystallinisch bei Chinin, Emetin, Veratrin, Narkotin, Thebain, Delphinin, Bebeerin.

Amorph werden gefällt und gehen die Niederschläge allmählig in krystallinischen Zustand über bei Strychnin, Brucin, Conchinin und Cinchonin, Berberin (orange), Papaverin und Narcein.

14) **Gerbsäure**<sup>2)</sup> giebt mit den meisten Alkaloiden farblose oder gelbliche Niederschläge, die aber deshalb schon wenig charakteristisch sind, weil das Reagens auch mit anderen nicht alkaloidischen und nicht giftigen Stoffen solche Niederschläge liefert.

Tanninlösung fällt aus Solutionen, deren Concentration 1:30:30 ist, bei Strychnin und Brucin starken weissen Niederschlag, in Salzsäure löslich. Curarin, Chinin, Conchinin und Cinchonin gelbweissliche Niederschläge, in Salzsäure beim Erwärmen löslich. Letztere Lösung wird, erkaltet, wieder trübe. Caffein allmählig geringe Trübung; Verhalten in der Wärme wie bei den vorigen. Theobromin nach 24 Stunden geringe Trübung, durch Salzsäure verschwindend. Berberin geringe Trübung, die auf Zusatz von Salzsäure noch viel stärker wird, beim Kochen schwindet, aber nach dem Erkalten wiederkehrt. Atropin starken weissen Niederschlag, in Salzsäure leicht löslich. Physostigmin röthlichen Niederschlag, in Salzsäure löslich. Aconitin vorübergehende Trübung, später wiederkehrend; Salzsäure verstärkt dieselbe in der Kälte, beim Erwärmen löst sie den Niederschlag, der aber beim Erkalten wiederkehrt. Veratrin giebt nach 24 Stunden Flocken, die in Salzsäure beim Kochen löslich sind, erkaltet wiederkehren. Morphin erst nach längerer Zeit geringe Trübung, die auf Zusatz von Salzsäure sogleich, auch in der Kälte, schwindet. Narkotin wie Aconitin. Kodein starke weisse Trübung, mit Salzsäure in der Kälte schwindend. Papaverin und Thebain gelblicher Niederschlag, Salzsäure löst in der Wärme, in der Kälte kehrt der Niederschlag wieder. Narcein weisse Trübung. Nicotin und Coniin verhalten sich wie Chinin. Delphinoidin starke weisse Trübung, beim Kochen mit Salzsäure theilweise schwindend. Solanin erst nach 24 Stunden geringe Flocken, die auf Zusatz von Salzsäure vorübergehend reichlicher werden, sich in der Wärme lösen, in der Kälte wiederkehren. Bebeerin wie Chinin.

15) **Jod-Jodkaliumlösung und Jodtinctur** (Lösungen von Jod in wässriger Jodwasserstoffsäure wirken bei einigen Alkaloiden noch besser als diese) liefern meistens braune Niederschläge. Mit gleichen Mengen neutraler wässriger Lösung von gleicher Concentration wie oben erhielt ich folgende Resultate:

Strychnin, Brucin, Conchinin, Cinchonin (siehe auch §. 185), Berberin, Aconitin, Veratrin, Morphin, Narkotin, Kodein, Papaverin, Thebain, Coniin, Colchicin, Delphinin, Bebeerin gaben kernesfarbigen Niederschlag. Chinin, Atropin, Nicotin rothbraunen Niederschlag. (Völlig reines Nicotin anfangs gelben, der auf Zusatz von mehr Jodlösung kernesfarben wurde.) Caffein schmutzig dunkelbraunen; Narcein anfangs braunen Nieder-

<sup>1)</sup> Auch hier soll nicht gesagt sein, dass dieses und andere von den hier genannten Alkaloiden nicht aus concentrirter Lösung präcipitirt werden. Atropin in mehr concentrirter Lösung angewendet, setzt nach einiger Zeit (24 Stunden) schon krystallinischen Niederschlag ab, auch Aconitin wird aus concentrirteren Lösungen gefällt. Vergl. auch Arch. f. Pharm. Bd. 24, p. 204 und Hager's Centralhalle. Jg, 1869, p. 131.

<sup>2)</sup> Am besten als frisch bereitete wässrige Lösung von Tannin.

schlag, der bald heller und krystallinisch wurde. Theobromin (saure Lösung) sehr geringe Trübung, aus conc. Lösungen Krystalle. Solanin (saure Lösung) keinen Niederschlag (vergl. übrigens §. 283).

Die Niederschläge sind in kalter verdünnter Salzsäure unlöslich. Ein Theil von ihnen wird später krystallinisch, worauf Hilger<sup>1)</sup> als Hülfsmittel der Diagnose hinweist.

Alkoholische Lösung von Alkaloiden wird durch Jodtinktur selten verändert, nur für Berberin ist dieses Reagens von besonderer Wichtigkeit. Dasselbe giebt in gleicher Menge wie bei obigem Versuch, aber in alkoholischer Lösung angewendet, mit Jodtinktur sogleich gelbbraunen krystallinischen Niederschlag. Versetzt man die alkoholische Lösung statt mit Jodtinktur mit wässriger Jod-Jodkaliumsolution, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der, wenn das Reagens in kleiner Menge angewendet wurde, meist haarförmig grüne Krystalle darbietet, wenn ein Ueberschuss benutzt war, gelbbraune (Jodberberinjodid und Bijodberberinjodid). Der grüne Niederschlag zeigt, im polarisirten Lichte betrachtet, ähnliche Erscheinungen, als das grüne Hydrochinon. Von den übrigen Alkaloiden giebt Delphinoidin sogleich amorphes Niederschlag. Brucin und Papaverin werden ganz allmählig braun krystallinisch gefällt.

Wird das Reagens bei sehr grosser Verdünnung auf festes Alkaloid angewendet, so bewirkt es mitunter charakteristische Färbungen (Narcein blau, Colchicin, Chelidonium u. A. violett).

**Chlorjod** fällt nach Dittmar manche Alkaloide als gelbe Niederschläge und namentlich solche, in welchen der Pyridinkern angenommen werden kann. Sein Reagens stellt D. entweder aus Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure oder durch Behandeln fertigen Chlorjods mit Wasser dar. Beide Mischungen geben nicht überall gleiche Reactionen. Gelbe Niederschläge wurden namentlich mit Chinidin, Cinchonin, Brucin, Strychnin, Papaverin, Kodein, Thebain, Piperin, Aconitin, Veratrin, Narkotin erhalten. Dunklere bis braune Niederschläge gaben Chinin, Nicotin, Atropin, Coniin, Cocain. Einzelne derselben entwickelten beim Erwärmen Joddämpfe (Thebain, Kodein), andere beim Erwärmen mit Salzsäure Chlordämpfe (Chinidin, Brucin). Morphin scheidet schon in der Kälte Jod ab. Einige sind in heisser Salzsäure löslich (Strychnin, Brucin, Kodein), andere in Alkohol oder Aether (Cinchonin). Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. B. 18, p. 1612 (1885).

16) **Brombromkalium**, analog dem Jodjodkalium dargestellt, ist für die Mehrzahl der Alkaloide ein sehr empfindliches Reagens, welches bei grosser Verdünnung gelbliche, meist amorphe Niederschläge liefert. Bei einigen Alkaloiden (Berberin) bewirkt es ausser den Niederschlägen auch charakteristische Färbungen. Auch Bromwasser kann so gebraucht werden.<sup>2)</sup>

17) **Natriumsulfantimoniat**, welches mit vielen Alkaloiden gelbe Niederschläge giebt, wurde von Palm empfohlen, der auch Bleichlorid als Reagens für Alkaloide in Vorschlag brachte.<sup>3)</sup>

18) **Concentrirte reine Schwefelsäure**<sup>4)</sup> löst eine Anzahl von Alkaloiden zu charakteristisch gefärbter Flüssigkeit, eine noch grössere Anzahl solcher erleidet derartige Veränderungen durch Schwefelsäure, der man einen geringen Zusatz von Salpetersäure oder Molybdän-, oder Vanadin-, oder Selen-, oder Jodsäure etc. gemacht hat. Unter den Alkaloiden, welche von reiner Schwefelsäure allein verändert werden, sind zu nennen: Veratrin, Curarin, Piperin, Sanguinarin.

Auch concentrirte Salpetersäure allein giebt mit einer nicht geringen Anzahl von Alkaloiden Färbungen. Sie färbt Kodein, Narkotin, Papaverin, Brucin, Piperin, Morphin, Porphyrin (tief blutroth), Colchicin, Pereirin, Aspidospermin u. A.

<sup>1)</sup> „Ueber die Verbindungen des Jod mit den Pflanzenalkaloiden“. Würzburg, Stuber, 1869 und Bauer im Arch. f. Pharm. Jg. 1874.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. B. 22, p. 224 (1883).

<sup>3)</sup> Vergl. übrigens Bloxam Jahresb. f. Pharm. 1883, p. 724.

<sup>4)</sup> Man muss hier einen Unterschied machen zwischen den Reactionen der möglichst reinen Säure und derjenigen, die wie z. B. das Acidum sulfuricum rectificat. der Pharmacopoen noch kleinen Rückhalt an Oxydationsstufen des Stickstoffs zeigt. Manche der Farbenreactionen, welche für Alkaloide beschrieben worden, werden nicht beobachtet, wenn die Schwefelsäure ganz rein ist.

Ich will die Reactionen, welche ich mit einer Anzahl von Alkaloiden erhalten habe, in Folgendem zusammenstellen und es dem Leser überlassen, dieselben mit den von Guy, Erdmann u. A. erlangten Resultaten zu vergleichen.

a) Concentrirte Schwefelsäure (0,25 CC.) gab mit 2 Milligr. Alkaloid, welches durch Verdunsten einer geeigneten Lösung auf einem Uhrgläschen ausgeschieden war, bei gewöhnlicher Temperatur folgende Reactionen: Strychnin blieb ungefärbt auch nach 24 Stunden. Brucin sehr blässrosa. <sup>1)</sup> Curarin schön roth, später violettroth, nach 5—6 Stunden blässer. Chinin, Cinchonin, Caffein und Theobromin bleiben auch nach 24 Stunden ungefärbt. Piperin löst sich mit hellgelber Farbe, wird bald dunkelbraun, nach 20 Stunden schmutzig grünbraun. Berberin löst sich schmutzig olivengrün, die Lösung wird nach 15—20 Stunden heller, Oxyacanthin gelb, später weinroth, Hydrastin farblos. Atropin und Aconitin bleibt farblos. Veratrin löst sich mit schön gelber Farbe, wird nach etwa 5 Minuten schön orange, dann blutroth, endlich nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde prachtvoll carminroth. Die Färbung hält sich lange. Morphin bleibt auch nach 15—20 Stunden ungefärbt. Narkotin bleibt anfangs unverändert, wird hellgelb, nach 10 Minuten röthlichgelb, nach 15 Stunden hat es helle Himbeertfarbe, die im Verlauf einiger Tage an Intensität zunimmt. Kodein bleibt auch nach 20 Stunden ungefärbt. Papaverin löst sich farblos (siehe übrigens §. 234), Thebain sofort schön blutroth, nach einiger Zeit mehr gelbroth, Narcein graubraun, später blutroth, Nicotin, Coniin bleiben ganz ungefärbt. Colchicin wird intensiv gelb, Delphinoidin wird roth und bleibt so noch nach 18 Stunden, Solanin hellröthlich gelb, nach 20 Stunden hellbraun. Bebeerin schmutzig olivengrün, nach 15 bis 20 Stunden heller. Chelidonium löst sich blässgrün, dann rothbraun und violettbraun werdend, Sanguinarin hell blauviolett, später grün. Uebrigens ist zu bemerken, dass auch manche nicht alkaloidische Stoffe, namentlich Glycoside, mit concentrirter Schwefelsäure solche Farbenreactionen liefern. So werden z. B. Salicin, Colocyntbin, Elaterin, Convolvulin, Jalapin, Amygdalin, Populin und Phloridzin allmählig mit rein rother Farbe, Hesperin, Limonin mit mehr gelbrother Farbe gelöst, Saponin, Syringin und Ligustrin mit violetter Farbe. (Syringin wird durch concentrirte Salzsäure carminroth oder blau gelöst, die Lösung entfärbt sich beim Kochen). Ubebin wird schieferfarben und löst sich dann mit violetter Farbe auf; Helleborein wird sogleich mit prachtvoll carminrother Farbe aufgenommen, Capsicin und Quassin mit brauner; Caryophyllin gelborange; Cascarinin mit rothbrauner; Absynthiin mit brauner, allmählig ins Violette übergehender Färbung; Gratiolin wird orange, dann braun, endlich an den Rändern roth, Pikrotoxin gelb, Convallamarin gelb, braunroth, endlich violett, Crocin blau.

b) *Acidum sulfuricum rectificatum*, wie es durch den Handel bezogen werden kann, also mit kleinen Mengen von Stickoxyden verunreinigt, erfuhr in einer Versuchsreihe mit gleichen Quantitäten, wie oben angegeben, bei den meisten gleiche Veränderungen. Berberin gab anfangs dieselbe Reaction wie mit reiner Schwefelsäure, die später aber in eine dunklere Nüance überging. Morphin wurde nach 10 Minuten gelblich, nach 10—15 Stunden gelbgrau. Narkotin wurde bald guttigelb, dann roth, endlich nach 15 Stunden rothviolett. Kodein erschien anfangs wie mit reiner Schwefelsäure, später (15 Stunden) blaugrau gefärbt, nach mehreren Tagen rein blau. Thebain wurde schön zwiebelroth, nach 15 Stunden dunkel guttigelb.

c) Concentrirte Schwefelsäure, mit etwas Salpetersäure nach Erdmann's Vorschrift <sup>2)</sup> gemischt, gab mit fast allen Alkaloiden ähnliche Reactionen als mit der vorigen; bei Brucin war die Färbung, welche die Krystalle annahmen, sofort intensiv roth. Morphin wurde etwas mehr roth, später nussfarben und grünlich. Thebain verhielt sich anfangs gleich, wurde aber nach

<sup>1)</sup> Ich glaube, dass auch diese geringe Färbung noch von einer Spur Salpetersäure herrührte.

<sup>2)</sup> Erdmann hat *Annal d. Chem. u. Pharm.* Bd. 120, p. 188 folgende Mischung in Vorschlag gebracht, die ich in Zukunft als „Erdmann's Alkaloidreagens“ bezeichnen will. 6 Tropfen Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. werden in 100 CC. Wasser gelöst, von letzterer Lösung 10 Tropfen zu 20 Gramm reiner concentrirter Schwefelsäure gesetzt.

15—18 Stunden gelbroth. Narcein wurde sofort stark gelb gefärbt, dann braungelb, nach 15—18 Stunden dunkel orange. Colchicin blau.

d) Von beachtenswerthen Erscheinungen, die beim Erwärmen der Schwefelsäurelösungen einzelner Alkaloide eintreten, will ich folgende nennen. Morphinlösung <sup>1)</sup>, auf 150° erhitzt, wird hellroth, vorübergehend violett, stärker erhitzt schmutzig grün. Narkotinlösung wird beim Erwärmen orange, dann mehr roth, endlich entstehen blauviolette Streifen, bei beginnendem Verdampfen der Säure ist die ganze Flüssigkeit granatfarben (Husemann). Kodeinlösung, bis 150° erhitzt, wird dunkel braungrün, nach dem Erkalten röthlich, wenn statt reiner Schwefelsäure Erdmann'sche Mischung benutzt wurde, rein blau (siehe übrigens später). Papaverinlösung wird tiefblau. Thebainlösung wird bei 150° heller und bald olivengrün. Ueber Aconitin vergl. S. 216. Atropin wird erwärmt braun: unterbricht man das Erwärmen, sobald die braune Farbe eingetreten ist und mischt etwas Wasser hinzu, so bemerkt man einen starken Geruch nach den Blüten von *Prunus Padus* (vergl. S. 208). Bei manchen Alkaloiden ist es besser in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und allmählig das Wasser abzdampfen (Narkotin, Papaverin, Kodein, Narcein, Curarin).

e) Concentrirte Schwefelsäure, die in jedem CC. ein Centigramm molybdänsaures Natron enthält, wurde von Fröde <sup>2)</sup> als Reagens auf Morphin empfohlen, ich beobachtete mit anderen Alkaloiden folgende Resultate. Strychnin löst sich farblos, Brucein roth, die Lösung wird bald gelb, nach 24 Stunden farblos. Aspidospermin färbt sich mit Fr. R. nicht, Quebrachin schön blau, Geissospermin ebenso, Pereirin bleibt fast ungefärbt, ebenso Gelsemin. Chinin, die Krystalle werden sehr bald grünlich, lösen sich farblos, die Flüssigkeit wird nach einer Stunde grünlich und bleibt so innerhalb der ersten 24 Stunden. Conchinin ebenso. Cinchonin. Caffein. Theobromin wie Strychnin. Piperin wird blutroth, bald braun, fast schwarz, nach 24 Stunden ist eine bräunliche Flüssigkeit vorhanden, in der schwarze Flocken schwimmen. Emetin löst sich braun, auf Zusatz starker Salzsäure blau (Podwysotszki). Berberin wird bald braungrün, später violett und braun. Hydrastin grün, Oxyacanthin tief violett, dann schnell braungrün und braun. Sanguinarin färbt sich röthlich violett, Chelidonium grün, blaugrün, dann blau und endlich schwarzgrün. Atropin wie Strychnin. Veratrin löst sich guttigelb, wird bald kirschroth und bleibt so innerhalb der ersten 24 Stunden. Morphin löst sich sogleich prachttvoll violett, die Flüssigkeit wird bald grün, dann braungrün, dann gelb. Narkotin sogleich grün, schnell braungrün, dann gelb, endlich roth. Kodein löst sich schmutzig grün, wird bald königsblau, bleibt so einige Zeit hindurch und ist nach 24 Stunden blassgelblich. Papaverin sogleich grün, bald blau, dann violett, endlich kirschroth. Thebain löst sich orange gelb, wird nach 24 Stunden fast farblos. Narcein braun, dann grün, roth, endlich blau. Nicotin gelblich, nach 24 Stunden röthlich. Coniin hellgelblich. Colchicin gelb, später gelbgrünlich, nach 24 Stunden gelb. Solanin kirschroth, bald in Rothbraun, später in Gelb übergelend, nach 24 Stunden grüngelb mit schwarzen Flocken. Delphinoidin rein Rothbraun, später schmutzig braun. Bebeerin bald braungrün, nach  $\frac{1}{2}$  Stunde heller, nach 24 Stunden gelblich. Durch das Fröhde'sche Reagens werden auch manche Glycoside in sehr charakteristischer Weise gefärbt, so z. B. das Salicin prachttvoll violett; die später in dunkel kirschroth übergehende Färbung ist sehr haltbar und dadurch von der des Morphins verschieden. Colocynthin nimmt auf etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde ein lebhaftes kirschroth an und wird später nussfarben. Phloridzin wird sogleich rein königsblau und bleibt so während einiger Minuten. Ononin wird rein roth und hält sich einige Zeit in dieser Farbe. Elaterin wird gelb oder grünlich gelöst, Populin violett, Syringin blutroth, allmählig mehr violettroth.

<sup>1)</sup> Vergl. Husemann *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 127, p. 305 und Dragendorff in *Pharm. Zeitschr. f. Russl.* Jahrg. 2, p. 459.

<sup>2)</sup> *Arch. f. Pharm.* Bd. 176, p. 54. — Buckingham empfiehlt statt des Natriumsalzes das Ammonsalz anzuwenden. *Americ. Journ. of Pharm.* Jg. 1873, p. 149.

f) Lösungen von vanadinsaurem Ammonium in Schwefelsäure oder Schwefelsäurebhydrat (1:200) fand Mandelin<sup>1)</sup> als Reagens für Alkaloide geeignet. Es werden durch die Mischung mit Monohydrat gefärbt Strychnin violettblau, blaviolett, violett, dann zinnberroth, diese Mischung wird auf Zusatz von Wasser rosa und behält diese Färbung längere Zeit. Bruzin wird vorübergehend gelbroth und rothorange; Chinin, Conchinin, Cinchonin, Cinchonidin, Caffein, Theobromin werden nicht in charakteristischer Weise verändert, Emetin wird braun, Piperin wird blutroth, dann fast schwarz, Berberin blaviolett, dann rothviolett und rothbraun (mit der Lösung in Bihydrat der Schwefelsäure heller), Hydrastin vorübergehend carminroth; Atropin und Hyoseyanin, Jaborin und Pilocarpin geben keine charakteristischen Färbungen. Veratrin wird ziemlich ähnlich wie mit reiner Schwefelsäure verändert, Morphin röthlich, dann vorübergehend blaviolett, Narkotin zinnberroth, später carminroth, Kodein grünblau bis blau, Papaverin blaugrün und blau, Thebain rothorange. Narcein violett, dann rothorange. Colchicin und Colchiccin blaugrün, dann braun; Coniin, Nicotin, Spartein geben keine charakteristischen Farbenänderungen, Delphinoidin wird rothbraun bis braun gefärbt, Solanin und Solanidin gelborange, dann kirschroth und violett (Solanidin später grünlichbraun, während die Violett-färbung bei der Mischung mit Bihydrat dauerhafter). Dass auch einige Glycoside etc. durch das Reagens erkannt werden, soll später gezeigt werden.

Auch bei gleichzeitiger Anwendung von conc. Schwefelsäure und Zucker erhält man bei manchen Alkaloiden gute Farbenreactionen. Da aber bei verschiedenen Giften die Reaction in ungleicher Weise auszuführen ist, so soll hierüber bei jedem Gifte besonders gesprochen werden.

g) Schwefelsäure, welche in 200 Th. 1 Th. Kaliumpermanganat enthält, hat Wenzell für einige Alkaloide erprobt. Das Reagens wird zu 1 bis 2 Tropfen auf 1 CC. der Wasserlösung des Alkaloides benutzt. Nach ihm löst sich Strychnin amethystroth, Bruzin successive rosen-, amethyst-, carminroth, dann farblos, Chinin amethystfarben, dann hellroth, nach 24 Stunden violett. Caffein amethystfarben, dunkelviolett, dann blutroth und braun, Atropin amethystfarben, violett, innerhalb 24 Stunden ziegelrothen Niederschlag bildend, Berberin schmutzroth, Morphin rubinroth, dann gelblich, Kodein rubinroth, dunkelgelb, Narcein ebenso, Colchicin roth, dunkelroth, gelbgrün, endlich orangegelb und farblos.

h) Schwefelsäure, welche bei Siedetemperatur mit Kaliumbichromat gesättigt wurde, empfiehlt Luchini<sup>2)</sup> als Alkaloidreagens in derselben Weise wie das vorige anzuwenden. Er beobachtete mit Strychnin keine Färbung, nach 24 Stunden gelbe Krystalle, Bruzin rothe, später grünliche Färbung, Chinin strohgelbe Färbung, Caffein und Atropin keine Reaction, Berberin orange Niederschlag, Morphin anfangs keine, nach 24 Stunden gelbgrüne, dann hellgrüne Färbung, Kodein ebenso, Narcein anfangs keine, später grüne Färbung, Colchicin nach 24 Stunden dunkelgelbe Färbung. Ich habe bei Wiederholung dieser und der in g beschriebenen Versuche nicht den Eindruck gewonnen, dass die von Luchini ausgesprochenen Erwartungen über Verwendbarkeit dieser Reagentien berechtigt sind.

i) Wird ein gleiches Quantum der Alkaloide, als zu den oben beschriebenen Versuchen benutzt worden, mit 8—10 Tropfen Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. übergossen, so bemerkt man folgende Reactionen. Strychnin löst sich gelblich, die Lösung wird später dunkelgelb. Bruzin wird sofort blutroth, löst sich, die Lösung wird nach wenig Augenblicken orange. Curarin wird purpurfarben. Chinin, Conchinin, Cinchonin, Caffein und Theobromin lösen sich farblos, Emetin orange, später heller. Piperin wird orange, löst sich langsam, die Lösung wird später gelbgrün. Berberin löst sich dunkelbraunroth. Atropin, die Krystalle lösen sich farblos. Aconitin und Veratrin

<sup>1)</sup> Pharm. Ztschr. f. Russland. Jg. 1883, p. 345.

<sup>2)</sup> Vergl. Jahresb. f. Pharmacie. Jg. 1886, p. 342.

lösen sich mit kaum gelblicher Farbe und werden auch nicht dunkler. Morphin löst sich leicht mit orange Farbe, die Lösung wird später hellgelb, Narkotin löst sich gelb, wird später fast farblos, Kodein löst sich gelb, Papaverin ebenso, wird aber dunkler orange, Thebain und Narcein wie Kodein, Nicotin löst sich kaum gelb; nimmt man grössere Mengen des Alkaloides (etwa  $\frac{1}{2}$  Tropfen), so wird eine violettrothe, bald mehr blutrothe und endlich farblose werdende Lösung erhalten. Coniin löst sich farblos, in grösseren Mengen gelb, später farblos werdend. Rauchende Salpetersäure färbt bläulich, später orange. Colchicin wird sogleich schön violett, dann braun, endlich gelb, Rauchende Salpetersäure färbt violett bis indigoblau. Verdünnt man die braune Lösung mit Wasser, so wird sie hellgelb, nach dem Uebersättigen mit Kalilauge roth. Solanin, die anfangs farblose Lösung wird später am Rande blau. Delphinoidin wird kaum gelblich, Bebeerin braun, Cascarillin und Caryophyllin rothviolett.

Im Ganzen sind diese Reactionen von geringer Bedeutung. Auch beim Brucin, Colchicin etc. wird die charakteristische Färbung weit schöner erhalten, wenn man zu einer Lösung des Alkaloides in Schwefelsäure mit einem spitz ausgezogenen Glasstabe eine kleine Menge Salpetersäure oder Salpeter bringt.

k) Eine gleiche Menge Alkaloid, wie zu den obigen Versuchen gedient hatte, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, nach 15—18 Stunden <sup>1)</sup> mit einer kleinen Menge Salpetersäure oder besser etwas gepulvertem Salpeter behandelt, giebt folgende Reactionen. Strychnin bleibt unverändert, Brucin wird rosa, dann schnell orange, später gelb. Schon der Dampf von concentrirter Salpetersäure giebt die Reaction, wenn man denselben auf das Umröhrchen gelangen lässt. Führt man den Versuch so aus, so kann man die rothe Färbung häufiger aufs Neue hervorrufen. Chinin, Chinidin, Cinchonin, Caffein, Theobromin bleiben unverändert. Piperin, die grünliche Lösung wird schnell rothbraun, Cubebin, die violette Lösung wird langsam umbräufarben. Berberin, die olivengrüne Lösung zeigt violette Streifen und wird orange. Atropin bleibt unverändert. Veratrin, die dunkel kirschrothe Lösung wird rein hell kirschroth, Morphin, die röthliche Lösung wird schön blau violett, schnell blutroth und dann tief orange. Auch eine Morphinlösung in Schwefelsäure, die man bis fast 150° erhitzt oder  $\frac{1}{2}$  Stunde lang nur auf 100° erhalten hat, wird nach dem Erkalten durch die geringste Menge Salpetersäure in ähnlicher Weise verändert. Für Morphinium ist verdünnte Salpetersäure der concentrirten vorzuziehen, noch besser wendet man ein paar Körnchen gepulverten Salpeters an. Auch unterchlorigsaure und chloresäure Salze, sowie Chlorwasser wirken der Salpetersäure ähnlich. Eisenchlorid färbt die auf 150° erwärmt gewesene Lösung vorübergehend dunkelroth, dann violett, endlich schmutzigrün. Narkotin (am Besten die vorübergehend auf 150° erwärmte und wiedererkaltete Lösung), die rothe Färbung geht sogleich in braun über und wird dann heller gelb, endlich gelbröthlich. Mit unterchlorigsaurem Natron wird es carmoisin, mit Eisenchlorid violett, dann dauernd kirschroth. Kodein, die bläuliche Lösung wird kirschroth, dann blutroth, dann orange; die auf 150° erwärmte Lösung nach dem Erkalten mit Salpetersäure gemengt, blutroth. Papaverin, die Lösung wird während eines Momentes lebhaft violett, dann orange, endlich schmutzig gelb. Thebain, die gelbe Lösung wird orange, bald hellgelb. Eisenchlorid verändert nicht. Narcein, die gelbe Lösung wird vorübergehend violett, dann schnell rosa, nach kurzer Zeit farblos. Chelidonin wird grün, dann blau. Nicotin, Coniin bleiben unverändert. Colchicin, die gelbe Lösung wird schön violettroth, dann blau, später nussfarben. Solanin, Digitalin, die Lösung wird blassgelb. Delphinoidin wird heller, Bebeerin nicht weiter verändert. Pimentin verhält sich wie Morphin, ebenso Caryophyllin. Auch durch concentrirte Salpetersäure werden einige stickstofffreie Glycoside in charakteristischer Weise verändert. So lösen sich z. B. Syringin und Ligustrin nach Kromayer in derselben mit blauer Farbe.

<sup>1)</sup> Frisch bereitete Lösungen geben mitunter andere Reactionen. Beim Morphin und Narkotin treten die Reactionen auch ein, wenn man mit der Schwefelsäure erwärmt hat.

f) Für Digitalin ist es charakteristisch, dass die schwefelsaure Lösung, wenn sie unter einer Glasglocke mit Bromdämpfen zusammenkommt, schön violettroth wird. Das Verhalten der übrigen alkaloidischen Stoffe unter denselben Umständen ist folgendes: Strychnin und Brucin wird am Rande braun, nach 24 Stunden gelbbraun, Chinin und Cinchonin am Rande gelblich. Caffein am Rande orange. Theobromin bleibt unverändert. Berberin, Atropin werden am Rande schön gelb. Veratrin hält sich prachtvoll kirschroth bis violett selbst 24 Stunden lang. Morphin wird bald entfärbt. Narkotin allmählig bräunlich, dann kirschroth. Kodein farblos, nach 24 Stunden blau. Papaverin wird entfärbt, am Rande später bräunlich, Thebain blutroth, später orange, Narcein, Nicotin, Coniin farblos, Colchicin braun, am Rande orange, Solanin braun, Digitalin und Digitalein violett. Delphinoidin färbt sich hell blutroth, später braun. Bebeerin schmutzig roth und bleibt so in den ersten 24 Stunden.

Sehr viel schöner tritt, worauf Otto aufmerksam gemacht hat, die Färbung ein, wenn man zu der Lösung des Alkaloides in concentrirter Schwefelsäure allmählig Bromwasser <sup>1)</sup> bringt. Die Lösung des Digitalins und Digitaleins wird so schön hellpurpurn und erst allmählig innerhalb eines Tages wieder entfärbt. Beim Veratrin tritt in der frisch bereiteten Lösung nach Zusatz (tropfenweise) von etwa gleichem Volum Bromwasser die Purpurfarbe sofort ein. Beim Solanin und Kodein sieht man, ebenfalls nach Zusatz eines gleichen Volum Bromwassers, rothe Streifungen auftreten, die Flüssigkeit bleibt längere Zeit röthlich und die des Solanin trübt sich später durch abgeschiedene braune Flocken. Delphinoidin giebt rothe Mischung, die schnell abblasst, Brucin zeigt ähnliche Reaction wie mit Salpetersäure. Aconitin, Colchicin, Narkotin, Morphin, Thebain zeigen keine auffälligen Erscheinungen. Narceinlösung in Schwefelsäure entfärbt sich auf Zusatz von Bromwasser. Physostigmin in Schwefelsäure gelöst, nimmt mit Bromwasser rothbraune sehr beständige Färbung an. Wird umgekehrt die schwefelsaure Lösung tropfenweise in Bromwasser gebracht, so entsteht ein rein gelber Niederschlag.

m) Einige der 15—18 Stunden aufbewahrten Lösungen der Alkaloide in concentrirter Schwefelsäure (vergl. sub a) werden beim Mischen mit Wasser (4 Volumina) in bemerkenswerther Weise verändert.

Farblos werden die Lösungen von Kodein, Papaverin, Thebain, Piperinlösung wird braun. Berberinlösung setzt gelbe Flocken ab. Morphinlösung wird hellbraun. Narkotinlösung hell rothbraun, Narceinlösung schmutzig hellkirschroth, Delphinoidinlösung schmutzig hellrosa.

Unverändert bleibt die Färbung einer Brucin- und Colchicinlösung.

Diese wässrigen Flüssigkeiten werden, wenn mit Ammoniak neutralisirt, bei Brucin roth, übersättigt rothgelb. Piperin setzt braune Flocken ab. Berberin ebenso, letztere lösen sich im Ueberschusse. Veratrin setzt braune Flocken ab, die sich im Ueberschusse gelb lösen. Morphin wird braun, übersättigt gelb. Narkotin wie Berberin. Thebain wird trübe, übersättigt gelb. Narcein giebt gelbbraune Flocken, die sich im Ueberschusse gelb lösen. Colchicin wird braun, übersättigt rothbraun. Solanin, Delphinoidin farblos.

n) Auch bei Einwirkung von Zinkchlorid, Antimontrichlorid und einigen anderen Verbindungen hat man bei einzelnen Alkaloiden charakteristische Färbungen erhalten. Czumpelitz <sup>2)</sup> giebt in Bezug auf ersteres Reagens an, dass es, wenn Alkaloid mit einer wässrigen Lösung (1 : 30) desselben übergossen und dann im Wasserbade das Wasser verdunstet wird, Strychnin rosenroth, Thebain, Berberin und Chinin gelb macht, Narcein olivegrün, Veratrin roth, während es von Nichtalkaloiden Digitalin kastanienbraun, Salicin rothviolett, Santonin blauviolett, Cubebin carminroth färbt.

Noch genauere Angaben über die Empfindlichkeit der hier erwähnten Reactionen werde ich bei Besprechung der einzelnen Alkaloide machen.

<sup>1)</sup> Ich nehme statt dessen eine durch Eintragen von Brom in Kalilauge (1 : 8) gewonnene Lösung von Bromat und Bromür.

<sup>2)</sup> Ch. Centrbl. Jg. 1881, p. 710.

Häufiger hat man in den letzten Jahren versucht, die erwähnten Farbenreactionen durch Anwendung des Spektroskopes — namentlich des Mikrospektroskopes — zu verschärfen. Und es mag hier ausdrücklich dieses Hilfsmittel der Erkennung empfohlen werden, welches man am Besten derart anwendet, dass man neben dem Versuch mit dem bei ger. ehem. Untersuchungen abgetrennten Alkaloid etc. einen Parallelversuch mit reinem Material einhergehen lässt. Nur vergesse man nicht, dass bei unseren Versuchen häufiger Alkaloide etc. nicht völlig rein abgetrennt werden und dass die Verunreinigungen gelegentlich die Reactionen modificiren können.<sup>1)</sup>

Bereits aus dem in vorigen Paragraphen hinsichtlich der Abscheidung der Alkaloide Gesagten geht hervor, wie verschiedenartig das Verhalten der freien Alkaloide gegen Lösungsmittel ist und wie vielfach man Gebrauch von dieser Eigenthümlichkeit machen kann, wenn es sich um eine Trennung mehrerer verschiedener Alkaloide handelt. Ich will hier hervorheben, dass auch dann noch, wenn mehrere dieser Stoffe gemeinschaftlich abgeschieden wären, eine solche Trennung möglich ist. Denken wir uns z. B. den Fall, dass bei Umgehung des Benzins durch Amylalkohol gemeinschaftlich Strychnin und Morphin isolirt wären, so würde man aus der Mischung das erstere durch erwärmtes Benzin extrahiren können. Hätte man ein Gemenge von Strychnin und Brucin isolirt, so müsste man letzteres fast vollständig durch absoluten Alkohol ansziehen können, aus Gemengen von Cinchonin und Chinin das letztere durch absoluten Aether. Aus einem Gemenge von Morphin und Nareein nimmt nach Kubly warmes Wasser das letztere fort, aus einer Mischung von Narkotin, Kocain, Papaverin und Thebain können Kocain durch kalten Amylalkohol, die beiden letztgenannten durch schwach essigsäures Wasser (auf 10 CC. nicht mehr als 15—20 Tropfen Essigsäure) ausgezogen werden, während Narkotin nicht afficirt wird.

Sehr wichtig ist auch das Verhalten der aus Lösungen ihrer Salze durch stärkere basische Stoffe in Freiheit gesetzten Alkaloide gegen einen Ueberschuss der basischen Substanz. Manche Alkaloide, die in Wasser schwer löslich sind, werden anfangs durch stärkere Basen aus ihren Lösungen gefällt, um dann später durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst zu werden. So fallen z. B. Kali- und Natronlauge das Morphin aus den Lösungen seiner Salze, lösen es aber, im Ueberschuss angewendet, wieder auf. Vollständig wird durch Kalilauge aus Lösungen z. B. Narkotin präcipitirt. Eine Anzahl von Alkaloiden wird aus den sauren Lösungen auch durch saure kohlensaure Alkalien gefällt (Narkotin etc.), andere bleiben bei Anwendung dieser Substanzen in Lösung (z. B. Strychnin), offenbar, weil ein lösliches neutrales oder saures kohlensaures Salz entsteht. Meistens wird die Lösung des Carbonates durch längeres Erwärmen zersetzt, so dass sich dann das Alkaloid allmählig abscheidet. Janssens hat hierauf für Strychnin eine Nachweisungsmethode basirt.

Presenius hat auf Grundlage des verschiedenen Verhaltens der einzelnen Alkaloide (und des Salicins) gegen Fällungsmittel einen systematischen Gang zur Auffindung derselben aufgestellt, hinsichtlich dessen ich auf das Original<sup>2)</sup> verweise.

Mehrfach ist man bemüht gewesen, physikalische Eigenthümlichkeiten der Alkaloide für die Diagnose derselben zu verwerthen. So hat z. B. Bouchardat bereits vor Jahren auf das verschiedene Verhalten der Alkaloidlösungen gegen das polarisirte Licht aufmerksam gemacht (Annal. de Phys. et de Chim. 3. Sér. Tome 9, p. 213). Indessen müssen wir zugestehen, dass bei den kleinen Mengen dieser Gifte, welche wir meistens bei gerichtlich chemischen Untersuchungen zur Verfügung haben, es wohl schwer fallen dürfte, einen Weg zu finden, auf dem man aus jenen Lichtreactionen Vortheil ziehen könnte. Auch auf die spätere Arbeit über diesen Gegenstand von Buignet<sup>3)</sup> findet dies An-

<sup>1)</sup> Siehe Hock im Arch. f. Pharm. B. 19 (1881), p. 258, desgl. Meyer ib. B. 13 (1878), p. 413.

<sup>2)</sup> Vergl. Anleit. zur qualit. Analyse

<sup>3)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. T. 20, p. 252.

wendung. Mehr Erfolg darf man sich von der Untersuchung einzelner Alkaloidniederschläge im polarisirten Lichte versprechen, eine Ansicht, die ich mit Helwig theile.

Die Fluorescenz der Lösungen ist bei zu wenig Alkaloiden vorhanden, als dass diese von allgemeiner Bedeutung sein könnte. Sie kann benutzt werden, um z. B. Chinin und Conchinin von Cinchonin zu unterscheiden. Sehr auffällig ist sie in den Lösungen von Hesse's Chlorogenin.

Dagegen haben Helwig u. A. auf die Sublimirbarkeit vieler Alkaloide hingewiesen und die Formen des Sublimates beschrieben, auch die mikroskopischen Abbildungen einzelner Alkaloidverbindungen gegeben.

Wenn wir auch zugestehen müssen, dass, so wie die Versuche angestellt sind, die Resultate nicht durchgängig befriedigen, so müssen wir doch andererseits erkennen, dass hier eine Bahn eröffnet, von deren weiterer Verfolgung für die gerichtliche Chemie wesentliche Vortheile zu erwarten sind. Helwig macht über die Sublimirbarkeit folgender Alkaloide Mittheilungen.

Sublimirt wurden von ihm Veratrin und Solanin, Morphin, Strychnin und Brucin, Atropin, Aconitin. Von den Sublimaten sind die der beiden ersteren von Anfang an krystallinisch, die von Morphin, Strychnin und Brucin körnig, die der letzten drei werden in Tropfenform erhalten. Durch Berührung mit Wasser werden die Sublimate von Morphin, Strychnin und Atropin krystallinisch, durch Berührung mit Aetzammoniak die des Morphins und Strychnins, verdünnte Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure wandeln Morphin- und Strychnin-sublimat sofort, das Sublimat von Brucin, Atropin, Aconitin, Solanin, Digitalin nach einiger Zeit in krystallinische Salze um, verdünnte Chromsäurelösung dasjenige des Strychnins und Brucins (nach meinen Erfahrungen auch Narcein). Schon früher wurden Caffein, Theobromin, Cinchonin u. a. als sublimirbar erkannt.<sup>1)</sup>

Es ist hier endlich auch noch auf die Krystallisationsverhältnisse der Alkaloide aufmerksam zu machen. Eine nicht geringe Menge derselben ist durch grosse Neigung zum Krystallisiren ausgezeichnet. Die Krystallform zeigt allerdings, je nach den Bedingungen, unter denen die Abscheidung des Alkaloides erfolgte, mitunter Verschiedenheiten, es influirt z. B. die Beschaffenheit des Lösungsmittels auf die Form etc. Gerade diese Erfahrungen tragen dazu bei, die Erkennung des einen oder anderen Alkaloides zu erleichtern, wofür wir in den folgenden Bemerkungen bald Beispiele auffinden werden. Es ist das Verdienst Helwigs, auch auf diese Verhältnisse nachdrücklich aufmerksam gemacht zu haben.<sup>2)</sup>

**§. 160.** Auch für Glycoside, von denen eine nicht geringe Zahl in diesem Abschnitte besprochen werden, dürfte es zweckmässig sein, einige Eigenthümlichkeiten anzugeben, durch welche sie als solche erkannt werden können.

Vor allem muss auf die Eigenschaft dieser Körper aufmerksam gemacht werden, sich unter Einfluss von Fermenten, Säuren oder Basen zu spalten, so dass als eines der Spaltungsproducte

<sup>1)</sup> Ich citire als besonders wichtig folgende Arbeiten: Guy im *Pharmaceutical Journ.* u. *Trans.* V. 8, p. 718, V. 9, p. 10, p. 58, p. 106, p. 195, p. 370. — Waddington *ibid.* V. 9, p. 266 u. 409. — Stoddart *ibid.* p. 173. — Brady *ibid.* p. 234. — Ellwood *ibid.* V. 10, p. 152. — Sedgwick, *Brit. Rev.* V. 81, p. 202. Der Standpunkt, den ich in der Sache einnehme, ist schon in der Vorrede zur 1. Aufl. angedeutet. — Ich habe auch in der ersten Auflage dieses Buches die Frage nicht — wie Köhler in einem Referate der *Zeitschr. f. ges. Naturwissensch.* meint — ignoriert, wofür p. VI der Vorrede und p. 212 des Textes derselben Zeugnis ablegen. Ueber die Sublimationstemperatur einiger hiehergehöriger Gifte vergl. Armstrong im *Pharm. Journ. and Trans.* Vol. 8, No. 409, p. 860.

<sup>2)</sup> Nachdem früher schon Hüneloff (*Chem. d. Rechtspflege*, Berlin 1823), Anderson (*Pharm. Centralblatt* I. 1848, p. 591), Taylor (*On Poisons*), Guy (*Principles of forensic medicine*), Briard et Chaude (*Médecine légale*, Paris 1858) und Andere das mikroskopische Verhalten der Alkaloide und einzelner ihrer Verbindungen für die gerichtliche Chemie nutzbar zu machen versucht haben. Eine spätere sehr ausführliche Arbeit mit vielen Abbildungen verdanken wir Erhard, vergl. *N. Jahrb. f. Pharm.* Bd. 25, p. 129, p. 193, p. 283, Bd. 26, p. 9 u. p. 129.

Zucker auftritt. Diese Spaltung gelingt bei der Mehrzahl leicht, wenn sie nur eine Zeitlang bei Siedetemperatur mit sehr verdünnter Schwefelsäure (4—8%) gekocht werden. Bei einigen ist concentrirtere Säure, auch Säure in alkoholischer Lösung anzuwenden, bei wenigen sind Alkalilösungen erforderlich.

Da die Körper sämmtlich Zucker als Spaltungsproduct liefern, so vermögen sie bei gewissen Reactionen, z. B. der bekannten Pettenkofer'schen Gallensäurenprobe diesen zu ersetzen. Man wird die Rothfärbung mit gallensaurem Natron und Schwefelsäure deshalb namentlich bei manchen (nicht allen) Glycosiden gebrauchen dürfen, welche nicht mit Schwefelsäure allein rothe Färbung annehmen. H. Brunner hat diese Reaction namentlich für Digitalin empfohlen, aber auch hinzugefügt, dass sie mit Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Quercitrin, Aesculin, Glycyrrhizin, nicht aber mit Pikrotoxin, Colchicin, Atropin, Delphinin, Aconitin eintritt.

Im Uebrigen sind die meisten hier besprochenen Glycoside krystallinisch. Ueber ihre Löslichkeitsverhältnisse lässt sich wenig allgemein Gültiges aufstellen, es sei denn, dass wir den Umstand beachten wollen, dass die Mehrzahl der Glycoside in Aether schwerlöslich sind.

§. 161. Kehren wir jetzt zu dem in §. 158 begonnenen Thema zurück und versuchen wir, auf Grundlage der vorgeführten Thatsachen einen Gang zur Erkennung der durch Ausschütteln zu isolirenden Gifte zu construiren. Es sei dabei ausdrücklich gesagt, dass man nur dann Veranlassung haben kann, diesen Gang vollständig durchzumachen, wenn man keinen bestimmten Körper zu berücksichtigen hat. Speciell auf nur ein oder einige Alkaloide etc. gerichtete Abscheidungsmethoden sind später in den betreffenden Abschnitten einzusehen.

1. Man extrahirt, wie oben beschrieben, das Object mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei einer Temperatur von höchstens 40—50° und zwar 2—3 mal, colirt jeden Auszug nach einigen Stunden, presst gut aus und vereinigt später die Auszüge. Diese Behandlung wird, falls der bezeichnete Grad der Acidität eingehalten wurde, für die meisten Alkaloide nicht schädlich sein. Nur Solanin, Colchicin, Thebain und auch einige Glycoside — wenn man auf sie Rücksicht nehmen wollte — könnten allenfalls zerlegt werden. Sind sie zu erwarten, so nehme man lieber Maceration bei gewöhnlicher Temperatur und mit Essigsäure vor. Indessen habe ich mich überzeugt, dass wenigstens für die meisten Alkaloide, auch für Colchicin, Digitalin etc. keine üblen Einflüsse aus dem Erwärmen selbst auf 100° resultiren, wenn man nicht sehr grossen Ueberschuss von Schwefelsäure zugesetzt hat.<sup>1)</sup> Berberin, Jervin u. A. sind zwar in reinem Wasser leichter

<sup>1)</sup> Natürlich ist letzteres überhaupt Bedingung für jeden Alkaloidnachweis. Ich habe immer geglaubt als Leser dieses Buches Leute vor mir zu haben, denen man hier den erforderlichen Tact zutrauen kann. Wenn aber vor einigen Jahren von einem italienischen Toxicologen gegen meine Methode vorgebracht

löslich als in säurehaltigem, werden indessen bei der beträchtlichen Menge Flüssigkeit, die hier allmählig in Anwendung kommt, vollständig in Lösung gehen. Piperin ist auch in säurehaltigem Wasser sehr schwer löslich, von ihm könnte ein Theil im unlöslichen Rückstande bleiben, und in diesem später aufgesucht werden.<sup>1)</sup>

II. Man verdunstet die Auszüge bis zu beginnender Syrupconsistenz<sup>2)</sup>, mengt den Rückstand mit 3—4 fachem Volum Alkohol, macerirt 24 Stunden hindurch bei etwa 30°, lässt stark erkalten und filtrirt die fremden Stoffe, welche sich inzwischen abgeschieden haben, ab. Der Rückstand auf dem Filter wird mit Weingeist von 70% Tr. ausgewaschen.

III. Vom Filtrate wird durch Destillation der Alkohol abgeschieden, der wässrige Rückstand wird in eine hinreichend grosse Flasche gegossen, abgekühlt, wenn nöthig mit etwas Wasser verdünnt und filtrirt. Er wird, sauer wie er ist, mit frisch rectificirtem Petroleumäther bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt unter häufigem, anhaltendem Umschütteln. Nachdem sich die beiden Flüssigkeiten — etwa in Büretten mit Glashahn — wieder gesondert haben, wird der Petroleumäther abgetrennt. Letzterer enthält gewisse Verunreinigungen (färbende Stoffe etc.), die auf diesem Wege fortgeschafft werden. Er kann ausserdem nicht durch Destillation entfernte ätherische Oele, Spuren von Phenol, Pikrinsäure etc., sowie Piperin aufgenommen haben. Man wiederholt das Ausschütteln mit Petroleumäther, so lange als dieser etwas löst und verdunstet die Ausschüttelungen auf mehreren Uhrgläsern.

wurde, die bei derselben angewandte Schwefelsäure werde allmählig so concentrirt, dass sie aus dem Untersuchungsobject, auch wenn es alkaloidfrei war, durch Zersetzung alkaloidartige Körper entstehen lasse, so sehe ich, dass ich mich in letzterem getäuscht habe.

<sup>1)</sup> Für die Untersuchung von Blut empfahl ich früher, zunächst auszutrocknen, zu pulvern und dann mit schwefelsäurehaltigem Wasser zu extrahiren (vergl. „Beiträge zur gerichtl. Chemie“). Da aber auch das Coliren bei Verarbeitung des Blutes sowie der Nerven- und Hirnsubstanz nicht selten Schwierigkeiten macht, so rathe ich jetzt, das Blut zunächst mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure deutlich sauer zu machen, stark zu schütteln und nach 3—4 Stunden gleich 4—5 Raumth. Alkohol zuzusetzen, mit dem gleichfalls stark agitirt, dann 12—24 Stunden macerirt, dann filtrirt wird. Das Filtrat wird nach III weiter behandelt. Hirn, Nervenmasse, Leber, auch Faecalsubstanz werden im Mörser gleichmässig zerkleinert, dann mit verd. Schwefelsäure und 4—5 Raumth. Alkohol wie das Blut behandelt. Die Hauptsache ist hier eine möglichst feine Vertheilung der bez. Körpertheile etc. im Weingeist zu erlangen. Auch das Blut giebt nur dann ein sicheres Resultat, wenn es mit dem Alkohol ein ganz feinkörniges Coagulum gebildet hat, von dem der Weingeist sich leicht abfiltriren lässt.

<sup>2)</sup> Auch wo leicht zersetzliche Alkaloide wie Solanin, Thebain, Morphin etc. zu suchen sind, kann es besser sein, das Verdunsten des sauren Wasserausguges zu unterlassen und diesen — wobei allerdings mehr Alkohol verbraucht wird — gleich mit 4—5 Raumth. Alkohol zu behandeln, um dann nach III weiter zu verfahren. Dickflüssigen Magen- und Darminhalt kann man oft besser nach Art von Blut, Leber etc. untersuchen, d. h. die Herstellung eines besonderen Wasserausguges ganz unterlassen. Beim Harn rathe ich, jedes Eindampfen, jede Alkoholbehandlung zu unterlassen und direct die Ausschüttelungen — anfangs der mit verd. Schwefelsäure deutlich sauer gemachten, dann der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit — vorzunehmen.

Rückstand der Petroleumätherausschüttelung aus saurer Lösung.

- |   |  |  |
|---|--|--|
| 1) Er ist krystallinisch.   | 2) Er ist amorph.  | 3) Er ist flüssig,                                       |
| a) Er ist gelblich und schwer flüchtig.   | a) Er ist fest.  | a) starkriechend, ätherische Oele etc. (§. 46 u. §. 62). |
| α) Die Krystalle lösen sich, mit concentr. Schwefelsäure übergossen, mit hellrothbrauner, später brauner und grünbrauner Farbe. | α) Concent. Schwefelsäure löst ihn sofort violett, später grünblau.                                |  |
| Piperin (§. 195).   | Bestandtheil der schwarzen Nieswurz (§. 298).  |  |
| β) Die Lösung in Schwefelsäure bleibt gelb, Cyankalium u. Kalilauge färben beim Erwärmen blutroth.                              | β) Sie löst ihn mit gelber Farbe, die sich allmählig in Violettroth u. dann in Rehbraun umwandelt. |  |
| Pikrinsäure <sup>1)</sup> (§. 596).   | Bestandtheil der Aconitpflanze und Zersetzungsproduct des käuflichen Aconitins (§. 216).           |  |
| b) Er ist farblos und schwer flüchtig.  | b) Er ist weich, scharfschmeckend und hautröthend.   | b) stark blasenziehend. Cardol (§. 324).                 |
| α) Eisenchlorid färbt ihn violett.  | Capsicin (§. 326).   |  |
| Salicylsäure (§. 609).  |  |  |
| β) Eisenchlorid fällt isabellfarben.  |  |  |
| Benzoesäure (§. 610).   |  |  |
| c) Er ist farblos, leicht flüchtig und starkriechend.   |  |  |
| Campher und ähnliche Stoffe (§. 48).  |  |  |

Man wird so hoffen können, die in 1c, 2 und 3 bezeichneten Stoffe allmählig vollständig zu gewinnen, während das beim Piperin, der Salicylsäure und der Pikrinsäure nicht erwartet werden kann, ja gelegentlich von diesen Substanzen nichts in Petroläther übergeht.

IV. Die wässrige Flüssigkeit wird nun in gleicher Weise mit Benzin ausgeschüttelt, das abgehobene Benzin verdunstet. Zeigt der Verdunstungsrückstand Anzeichen eines Alkaloides, namentlich von Caffein, so behandelt man die wässrige Flüssigkeit mehrmals mit neuen Mengen Benzin, bis eine Probe des letztgewonnenen Benzinauszuges beim Verdunsten keinen nennenswerthen Rückstand mehr

<sup>1)</sup> Ebenso Anilingelb und Styphminsäure (vergl. §. 288). Styphminsäure wird mit Cyankalium und Kalilauge braun.

liefert. Die Benzinauszüge werden vereinigt, filtrirt <sup>1)</sup>, das Filtrat auf mehrere Uhrgläser vertheilt und verdunstet. Es muss durchaus Sorge getragen werden, dass, falls durch das Filter ein Tropfen wässriger Flüssigkeit hindurchgegangen sein sollte, dieser nicht mit zur Verdunstung kommt.

Der Verdunstungsrückstand kann enthalten Caffein, Colchicin, Geissospermin, Cubebin, Cantharidin, Colocynthin, Elaterin, Caryophyllin, Absynthiin, Cascarillin, Populin, Santonin etc. auch Spuren von Veratrin, Delphinoidin, Hydrastin.

Nach vorheriger Behandlung mit Petroleumäther kann auch ein Rest von Piperin, Salicylsäure und Pikrinsäure geblieben sein.

Rückstand der Benzinausschüttelung aus saurer Lösung

- |  |   |
|--|---|
| 1) Er ist krystallinisch.  | 2) Er ist amorph.   |
| a) Deutlich ausgebildete farblose Krystallisation.   | a) Farblose oder blassgelbliche Rückstände.   |
| α) Schwefelsäure löst die haarförmigen Krystalle farblos. Eindampfen mit Chlorwasser liefert einen Rückstand, der mit Ammoniak Murexidreactionen giebt. Caffein (§. 192).  | α) Schwefelsäure löst anfangs gelb. Die Lösung wird später roth. Fröhde's Reagens färbt nicht violett. Elaterin (§. 328).               |
| β) Schwefelsäure, auch Kalilauge lässt die rhombischen Krystalle ungefärbt. Der Stoff zieht, in Oel aufgenommen und auf die Brust applieirt, Blasen. Cantharidin (§. 312).                                       | β) Schwefelsäure löst roth, Fröhde's Reagens violettroth. Gerbsäure fällt nicht. Populin (§. 195 Ann.).                                 |
| γ) Schwefelsäure lässt farblos, alkoholische Kalilauge löst gelb, beim Verdunsten allmählig violettroth werdend. Mitunter blasenziehend. Anemonin (§. 323).  | γ) Schwefelsäure löst hochroth. Fröhde's Reagens schön kirschroth. Gerbsäure fällt gelbweiss. Colocynthin und Colocynthin (§. 328).     |
| δ) Schwefelsäure lässt die schuppigen Krystalle anfangs ungefärbt, erst langsam stellt sich Röthung ein. Sie wirken nicht blasenziehend; alkoholische Kalilauge färbt vorübergehend röthlich. Santonin (§. 309). | δ) Schwefelsäure färbt sich damit oft allmählig schön roth, während Gerbsäure nicht fällt. Bestandtheil des Piments (§. 326 u. §. 235). |

<sup>1)</sup> Oft wird darüber geklagt, dass bei den Ausschüttelungen Petroläther, Benzin, Chloroform etc. so gelatinös werden, dass sie nicht filtriren. In diesem Falle kann man sich dadurch helfen, dass man die vom Wasser möglichst getrennte Gallerte auf ein trockenes Filter laufen und, nachdem dasselbe mit einer Glasplatte bedeckt worden, ruhig stehen lässt. In der Regel geht dann noch allmählig etwas Wasser durch das Filter, während die Gallerte auf diesem noch fester wird. Es tritt dann aber, mitunter nach 1—2 Stunden, mitunter später, ein Moment ein, wo man durch Drücken mit dem Glasstab aus der Gallerte völlig klares dünnflüssiges Benzin etc. ausdrücken kann, welches leicht durch das Filter hindurchgeht.

Durch Wiederholung der Behandlung mit dem Glasstab lässt sich allmählig die Gallerte auf ein Minimum reduciren, während das klare Benzin etc. durch das Filter geht. Behandlung mit einigen Tropfen abs. Alkohol beschleunigt mitunter diesen Process, ist aber nicht gerade nöthig und in einzelnen Fällen sogar nicht empfehlenswerth.

- ε) Schwefelsäure löst die kugeligen Drusen gelborange und diese Lösung färbt sich mit Salpetersäure vorübergehend violett.  
Caryophyllin (§. 326 u. 235).
- ζ) Schwefelsäure färbt die Krystalle fast schwarz, während sie selbst schöne violette Farbe annimmt.  
Cubebin (§. 196).
- η) verd. Eisenchloridlösung färbt braun und giebt dann grün-schillernd krystallinischen Niederschlag:  
Hydrochinon (§. 611).
- θ) Eisenchloridlösung färbt grün:  
Brenzcatechin (§. 612).
- ι) Eisenchloridlösung, desgl. Chlorkalklösung färben violett:  
Resorcin (§. 613).
- κ) Salicylsäure vergl. III 1. b. α.
- b) Krystalle blass bis rein gelb.
- α) Piperin (vergl. III 1. a. α.).
- β) Pikrinsäure (ib. β).
- γ) Kalilauge löst purpurn.  
Alöetin (§. 327).
- δ) Schwefelsäure löst gelb, diese Lösung wird auf Zusatz von Salpetersäure grün, dann schnell blauviolett.  
Colchicein (§. 279).
- c) Meist nur undeutliche farblose Krystallisation.
- α) Schwefelsäure löst grünbraun, Brom färbt diese Lösung violett-roth, Verdünnen mit Wasser wieder grün. Der Stoff verlangsamt die Action des Froschherzens.  
Digitalin (§. 292).
- β) Schwefelsäure löst orange, dann braun, endlich rothviolett. Salpetersäure löst gelb und Wasser scheidet aus letzterer Lösung eine Gallerte ab. Schwefelsäure und Brom färben nicht roth.  
Gratiolin (§. 302).
- γ) Schwefelsäure löst rothbraun. Brom ruft in dieser Lösung mitunter rothviolette Streifungen hervor. Es ist bei Fröschen unwirksam.  
Cascarillin (§. 326).
- ε) Schwefelsäure färbt bräunlich. Fröhde's Reagens blau.  
Geissospermin (§. 173).
- b) Reingelbe Rückstände.
- α) Schwefelsäure löst unter Abscheidung eines violetten Pulvers. Kalilauge färbt roth, Schwefelammonium violett und beim Erhitzen indigblau.  
Chrysaminsäure (§. 600 u. §. 286).
- c) Grünlich bitterer Rückstand, der sich in conc. Schwefelsäure braun, in Fröhde's Reagens gleichfalls anfangs braun, dann vom Rande aus grün, blauviolett und endlich violett werdend, löst.  
Bestandtheile des Wermuth, darunter Absynthiin (§. 325).
- d) öliger Rückstand, blasenziehend.  
Anemonol und Ranunculol (§. 322).  
Ausserdem auch Quassin, Menyanthin, Ericolin, Daphnin, Cnicin u. A., über die später gesprochen werden soll (§. 332).

Auch durch Benzin wird bei einigen Stoffen, namentlich Digitalin, nicht leicht völlige Erschöpfung der wässrigen Lösung erreicht werden.

V. Das Ausschütteln der wässrigen Lösung wird nun mit Chloroform fortgesetzt.

In Chloroform wandern vorzugsweise folgende Stoffe über: Theobromin, Narcein, Papaverin, Cinchonin, Jervin, Hydrastin, Myoconin, Lycacotin, Aspidospermin, Quebrachin, Pereirin, Solanidin, Chelidonium, ferner Pikrotoxin, Syringin, Digitalein, Helleborein, Convallamarin, Saponin, Senegin, Aesculin und Gelseminsäure. Endlich gehen in dasselbe auch vom Benzin zurückgelassene Antheile der in IV genannten Körper, sowie Spuren von Brucin, Narkotin, Physostigmin, Veratrin, Delphinoidin, Berberin, Oxyacanthin, Sanguinarin ein. Die Verdunstung des Chloroformauszuges geschieht bei gewöhnlicher Temperatur auf 4—5 Uhrgläschen.

Rückstand der Chloroformausschüttelung aus saurer Lösung.

- |  |  |
|--|--|
| <p>1) Der Rückstand ist mehr oder minder deutlich krystallinisch.</p> <p>a) Er reagirt in schwefelsaurer Lösung, gegen Jodjodkalium alkaloidisch.</p> <p>c) Schwefelsäure löst ihn farblos und Chlor und Ammoniak geben keine Murexidreaction.<br/>Cinchonin (§. 185).</p> <p>β) Schwefelsäure löst ihn farblos. Chlor und Ammoniak geben wie beim Caffein eine Murexidreaction.<br/>Theobromin<sup>1)</sup> (§. 193).</p> <p>γ) Schwefelsäure färbt in der Kälte nicht, in der Wärme wird die Lösung blauviolett.<br/>Papaverin (§. 242).</p> <p>δ) Schwefelsäure löst schon in der Kälte blau.<br/>Verunreinigung mancher käufl. Papaverine (§. 242).</p> <p>ε) Schwefelsäure löst anfangs graubraun, die Lösung wird in ca. 24<sup>h</sup>. blutroth. Jodwasser färbt blau.<br/>Narcein (§. 244).</p> <p>ζ) Die farblose Lösung in Schwefelsäure wird durch Selenensäure eosinroth. Vanadinschwefelsäure löst rosaroth:<br/>Hydrastin (§. 199).</p> | <p>2) Der Rückstand ist amorph.</p> <p>a) Er ist nicht alkaloidisch, wirkt in essigsaurer Lösung verlangsamt auf die Thätigkeit des Froschherzens oder bewirkt locale Anästhesie.<br/>aa) Bewirkt nicht locale Anästhesie.<br/>α) Schwefelsäure löst rothbraun. Brom macht die Lösung schön purpurfarben, Wasser wandelt in grün um. Salzsäure löst grünlichbraun,<br/>Digitalein und Digitalin (§. 290).</p> <p>β) Schwefelsäure löst gelb, dann braunroth, unter Wasseranziehung wird diese Lösung violett. Salzsäure löst beim Erwärmen roth.<br/>Convallamarin (§. 297).</p> <p>bb) Wirkt local anästhesirend.<br/>α) Schwefelsäure löst braun. Die Lösung wird unter Wasseranziehung violett u. kann dann selbst mit 2 Volumen Wasser verdünnt werden, ohne die Färbung zu verlieren.<br/>Saponin (§. 299).</p> <p>β) Schwefelsäure löst gelb. Das Verhalten der Lösung beim Zusammenkommen mit Wasser wie beim vorigen. Wirkt schwächer, als das vorige.<br/>Senegin (§. 300).</p> |
|--|--|

<sup>1)</sup> Aber nur, wenn in der Benzinausschüttelung kein Caffein vorhanden war.

- η) Schwefelsäure löst blaugrün,  
 später violettroth, Vanadin-  
 schwefelsäure smaragdgrün,  
 später blau  
 Chelidolin (§. 250).
- θ) Vanadinschwefelsäure löst car-  
 minroth, Alkoholschwefelsäure b.  
 schwachem Erwärmen schön roth.  
 Solanidin (§. 283).
- b) Er reagirt nicht alkaloidisch.
- α) Die Lösung in alkalischem  
 Wasser fluorescirt blau. Chlor-  
 wasser löst mit rother Farbe.
- Aesculin und Gelseminsäure  
 (§. 169).
- β) Schwefelsäure löst schön gelb,  
 mit Salpeter gemengt, dann  
 durchfeuchtet mit Schwefel-  
 säure und endlich mit conc.  
 Natronlauge versetzt, färbt sich  
 ziegelroth:  
 Pikrotoxin (§. 303).
- γ) Schwefelsäure löst prächtig roth.  
 Der Stoff wirkt verlangsamen-  
 d auf die Herzthätigkeit des  
 Froches.  
 Helleborein (§. 298).
- b) Er ist alkaloidisch und wirkt dem  
 Curare ähnlich. Verlangsamung der  
 Respiration etc.
- α) In absol. Aether leicht löslich.  
 Lycaconitin (§. 219).
- β) In absol. Aether schwer löslich.  
 Myoconin (§. 219).
- c) Beim Erwärmen mit verd. Schwefel-  
 säure (1:8) und einer Spur Kalium-  
 chlorat färbt es sich roth.
- α) Platinchlorid fällt aus Lösung  
 in saurem Wasser und die  
 Mischung wird beim Erwärmen  
 tief violett.  
 Aspidospermin (§. 173).
- β) Platinchlorid fällt, der Nieder-  
 schlag wird beim Erwärmen nur  
 braun, während beim Erwärmen  
 mit Goldchlorid Rothfärbung  
 eintritt.  
 Pereirin (§. 173)
- γ) Weder mit Platin noch mit Gold-  
 chlorid tritt Rothfärbung ein.  
 Brucin (Spuren).
- d) Fröhde's Reagens löst roth oder  
 blauviolett, Vanadinschwefelsäure  
 löst blauviolett, dann schwarzblau  
 oder braun.
- α) Schwefelsäure und Bichromat  
 färben nicht blau.  
 Sanguinarin (§. 250).
- β) Schwefelsäure und Bichromat  
 färben blau, dann violett.  
 Quebrachin (§. 173).
- γ) Geissospermin siehe IV, 2,  
 a, ε (§. 173).
- e) Ist wirkungslos und wird durch  
 Schwefelsäure blau, durch Fröhde's  
 Reagens dunkelkirschroth. Salz-  
 säure löst roth oder blau. Die Lö-  
 sung wird beim Kochen farblos.  
 Syringin (§. 222).
- f) Der Rückstand ist gelb, löst sich  
 in Schwefelsäure intensiv gelb,  
 wird dann mit Salpeter blau. grün-  
 braun etc.  
 Colchicin (§. 278).

g) Schwefelsäure löst gelb, allmählig roth werdend.

Colocynthin (§. 328).

VI. Man lässt nochmaliges Ausschütteln der wässrigen Flüssigkeit mit Petroleumäther folgen, um den Rest des Chloroforms fortzunehmen, und übersättigt die wässrige Flüssigkeit mit Ammoniak.

VII. Man schüttelt die ammoniakalische wässrige Flüssigkeit mit Petroläther aus.

Früher habe ich gerathen, das Ausschütteln mit Petroläther bei etwa 40° vorzunehmen und den Petroläther möglichst schnell, noch während er warm ist, wieder abzuheben, in der Absicht, auch Strychnin, Brucin, Emetin, Chinin, Veratrin etc. durch dieses Fluidum fortzuschaffen. Nachdem ich mich überzeugt habe, dass eine vollständige Extraction mit Petroläther nicht oder schwer zu erreichen ist, dass sogar derselbe in einzelnen Fällen den Dienst völlig versagt, bin ich davon zurückgekommen. Ich empfehle, da ich die Petroleumausschüttelung wegen der flüchtigen Alkaloide nicht entbehren kann, kalt auszuschütteln und das Abheben nicht zu beeilen. Es werden dann nur kleine Mengen der bei gewöhnlicher Temperatur festen Alkaloide: Strychnin etc. aufgenommen und die grössere Menge derselben bleibt für die spätere Benzinbehandlung in der wässrigen Flüssigkeit.

Mit Rücksicht auf die flüchtigen Alkaloide empfiehlt es sich, zunächst nur einen Theil der Petrolätherausschüttelung auf zwei Uhrgläschen zu verdunsten und zwar eine Portion unter Zusatz ätherischer Salzsäure, eine zweite ohne dieselbe. Sowie der Petroläther verflüchtigt ist, sieht man nach, ob die erste Portion Krystalle oder amorphe, die zweite aber eine riechende, flüssige Masse hinterlassen, die auf flüchtige Alkaloide deuten. Sollte sich als Rückstand auf beiden Uhrgläschen eine geruchlose, feste Masse finden, so wäre an Abwesenheit des flüchtigen und an Anwesenheit fester Alkaloide: Strychnin, Quebrachin, Aspidospermin, Pereirin, Gelsemin, Oxyacanthin, Aconitin, Delphinin, Emetin, Veratrin etc. zu denken.

Rückstand der Petrolätherausschüttelung aus ammoniakalischer Lösung.

1) Er ist fest und krystallinisch.

a) Die Krystalle sind schwer flüchtig.

aa) Schwefelsäure löst farblos.

c) Chromsaures Kali färbt diese Lösung vorübergehend blau, dann roth.

Strychnin (§. 168).

2) Er ist fest und amorph.

c) Reinste Schwefelsäure löst fast farblos, salpetersäurehaltige roth, schnell orangewerdend.

Brucin (§. 172).

3) Er ist flüssig und riechend.

a) Mit äth. Salzsäure verd. hinterlässt er Krystalle.

aa) Ihre Lösung wird durch Platinchlorid nicht gefällt.

c) Die nadel- und säulenförmigen Krystalle der salzsauren Verbindungen wirken auf polarisirtes Licht:

cc) Wird aus saurer wässriger Lösung 1:2000 noch durch Kaliumwismuthjodid

- β) Chromsaurer Kali färbt dieselbe nicht blau. Mit Chlorwasser n. Ammoniak giebt der Stoff Daleiochin.  
Chinin<sup>1)</sup> (§. 182).
- γ) Jodkalium bewirkt bei starker Verdünnung kryst. Niederschlag. Rauchende Salpetersäure und alkoholische Kalilauge giebt die unter δ zu beschreibende Farbenreaction nicht.  
Aconitin (§. 216).
- δ) Wie Aconitin, aber nach Eindampfen einer Lösung in rauchender Salpetersäure mit alkohol. Kalilauge schön violettrothe Färbung.  
Nepalin (§. 218).
- ε) Delphinin (§. 220).
- ζ) Eisenchlorid färbt dunkelbraun, Schwefelsäure daun purpurroth.  
Kairin (§. 272).
- β) Aspidospermin } vergl. V. 2. c, α  
γ) Poreirin } und β.  
δ) Schwefelsäure löst gelb, tiefroth werdend. Veratrin (§. 222).
- ε) Schwefelsäure löst farblos. Fröhde's Reagens braun, conc. Salzsäure macht diese Lösung blau.  
Emetin (§. 201).
- ζ) Conc. Schwefelsäure löst gelbroth, beim Erwärmen purpurroth. Schwefelsäuretrihydrat und Bleihyperoxyd färben grasgrün. Schwefelsäure und Bichromat blau bis blauviolett.  
Gelsemin (§. 169).
- η) Quebrachin vergl. V. 2. d. β.
- θ) Schwefelsäure löst gelb, später weinroth, Fröhde's Reagentiefviolett.  
Oxyacanthin (§. 200).
- ι) Eisenchlorid färbt tief smaragdgrün.  
Thallin (§. 272).
- gefällt, Pikrinsäure-niedersch. a. Petrolätherlösung harzig:  
Coniin und Methylconiin (§. 255 u. 256).
- ββ) Wird a. neutraler wässriger Lösung durch Kaliumwismuthjodid gefällt, aber v. einem Ueberschuss wieder gelöst. Pikrinat aus Petrolätherlösung krystallinisch:  
Piperidin (§. 195).
- γγ) Werden durch Kaliumwismuthjodid erst aus conc. Lösung als schön ziegel- bis zinnoberoth Niedererschlag gefällt. Pikrinat aus Petrolätherlösung amorph gefällt:  
Trimethyl-, Triäthyl- und Aethylamin (§. 261).
- δδ) Ebenso, aber Pikrinat (mit äth. Pikrinsäurelösung aus Petroläther gefällt) krystallinisch:  
Diamylamin (§. 261).
- β) Krystalle der Salzsäureverbindung regulär:  
Methylamin, Mercurialin (§. 261) u. flüchtiges Alkaloid aus Capsicum (§. 265).
- bb) Die Lösung d. salzsäuren Alkaloides wird durch Platinchlorid gefällt:  
Sarracinin (§. 264).
- b) Die Salzsäureverbindung hinterbleibt amorph oder doch nur undeutlich krystallisirt.
- α) Die verd. wässrige Lösung wird durch Platinchlorid nicht gefällt.
- αα) Pikrinat (siehe oben) nicht deutlich krystallisirt:  
\*

<sup>1)</sup> Nicht immer sind die Krystalle deutlich ausgebildet.

\* Propylamin, Dimethylamin, Diaethylamin (§. 261), flüchtiges Alkaloid a. Piment (§. 256).

ββ) Pikrinat (siehe oben, aber durch äther. Pikrinsäurelös. gefüllt) nadelförmig krystallisirt:

Amylamin (§. 261).

β) Die verd. wässrige Lösung wird durch Platinchlorid gefällt.

αα) Das salzsaure Salz riecht nach Nicotin; d. Aetherlösung giebt mit äth. Jodlösung krystallin. Niederschlag:

Nicotin (§. 254).

ββ) Das salzsaure Salz ist geruchlos; es wird mitunter (durch eine Verunreinigung) b. Uebergiessen mit Fröhde's Reagens rosa bis violett.

Lobelin (§. 259).

γγ) Das salzsaure Salz ist geruchlos, die freie Base riecht anilinartig:

Sparteïn (§. 260). \*\*

VIII. Die ammoniakalische wässrige Lösung wird durch Benzïn ausgeschüttelt.

An das Benzïn werden von wichtigeren Alkaloiden folgende abgegeben: Strychnin, Methyl- und Aethylstrychnin, Brucin, Emetin, Chinin, Conchinin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin, Nepalin, Geissospermin, Lycaconitin, Myoctonia, Delphinoidin, Sanguinarin, Taxin, Delphinin, Aconitin, Veratrin, Sabatrin, Sabadillin, Kodein, Thebain, Narcotin, Pilocarpin.

Rückstand der Benzinausschüttelung aus ammoniakalischer Lösung.

1) Er ist meistens krystallinisch.

a) Schwefelsäure löst ihn farblos u. die Lösung wird weder beim Stehen. noch auf Zusatz von Salpetersäure stärker gefärbt.

aa) Er wirkt bei Katzen pupillen-erweiternd.

c) Platinchlorid füllt die wässrige Lösung nicht. Nach Verdunstung einer Lösung in wenig rauch. Salpetersäure wird der Rückstand

\*\*

ββ) D. Pikrinsäureniederschlag löst sich in Kali u. rother Farbe: Chinolin (§. 271).

γ) Die Salzsäureverbindung wird durch Platinchlorid nicht gefällt, die Basis durch wenig Chlorkalk violett gefärbt.

αα) Mit Schwefelsäure, welche mit 2 Vol. Wasser verdünnt ist, und etwas Kaliumbichromat wird es allmählig blau:

Anilin (§. 266).

ββ) Mit d. verd. Schwefelsäure und Bichromat dunkelbraun:

Orthotoluidin (§. 270).

δ) Chlorkalk färbt nur blass orangerothl. verd. Schwefelsäure und Bichromat (wie oben) in kurzer Zeit kirschroth:

Paratoluidin (§. 270).

ε) Picolin (§. 273).

2) Er ist meistens amorph.

a) Reinste Schwefelsäure löst farblos oder blassröthlich oder gelblich.

c) Die Lösung wird durch Salpetersäure sofort roth, dann schnell orange.

Brucin (§. 172).

mit alkoholischer Kalilauge  
rothviolett.

Atropin (§. 208) und  
Hyoscyamin (§. 209).

bb) Er wirkt nicht pupillenerweiternd.

a) Die Schwefelsäurelösung wird  
mit Kaliumbichromat blau.  
aa) Der Stoff wirkt bei  
Fröschen Tetanus erzeugend.

Strychnin (§. 168).

ββ) Er wirkt bei Fröschen  
verlangsamend auf die  
Respiration.

Aethyl- u. Methylstrychnin (§. 168).

β) Schwefelsäure und Kalium-  
bichromat färben nicht blau.

aa) Die schwefelsaure wäss-  
rige Lösung fluorescirt  
und giebt die Dalleio-  
chinreaction.

Chinin u. Conchinin (§. 182 u. 184).

(Letzteres ist in Petroleumäther noch  
viel schwerer löslich als Chinin.)

ββ) Die Lösung fluorescirt  
nicht.

Cinchonin (§. 185).

γγ) Cocain (§. 213).

δδ) Eisenchlorid färbt roth-  
braun. Schwefelsäure  
macht dann farblos.

Antipyrin (§. 272).

b) Schwefelsäure löst anfangs farblos.  
die Lösung nimmt beim Stehen  
rosa. oder violettbläuliche, auf Zu-  
satz von Salpetersäure blutrothe  
oder bräunliche Färbung an.

a) Eine Lösung in verdünnter  
Schwefelsäure wird beim  
Erhitzen allmählig tiefblut-  
roth und dann, erkaltet, mit  
Salpetersäure violett. Die  
wässrige schwefelsaure Lö-  
sung wird durch Ammoniak  
gefällt.

Narkotin (§. 237).

γ) Die Lösung in verdünnter  
Schwefelsäure wird beim Er-  
hitzen meistens schön blau.<sup>1)</sup>  
Ueberschüssiges Ammoniak  
fällt nicht aus verdünnter  
wässriger Lösung.

Kodein (§. 239).

c) Schwefelsäure löst gelb.

β) Die Lösung wird allmählig  
bräunlichroth, der Stoff wird mit  
Chlorwasser roth gefärbt, er wirkt  
pupillenverengernd.

Physostigmin etc. (§. 226).

γ) Pilocarpin (§. 227).

b) Reine Schwefelsäure löst gelb und  
die Lösung wird später schön roth.  
(Beim Delphinoidin schneller und  
mehr dunkelkirschroth.)

a) Die Salzsäurelösung wird beim  
Erhitzen roth.

aa) Der Stoff bewirkt bei  
Fröschen Brechreiz. in  
grösseren Dosen Tetanus.  
Veratrin (§. 222).

ββ) Er ist fast wirkungslos bei  
Fröschen.

Sabatrin (§. 223).

β) Die Salzsäurelösung wird beim  
Erhitzen nicht roth.

Delphinoidin (§. 220).

c) Reine Schwefelsäure löst gelb.  
Nach Verdunstung einer Lösung

<sup>1)</sup> Mitunter nur grünbraun, am besten gelingt die Blaufärbung mit einer Säure, welche etwas eisenhaltig ist.

- α) Sie wird prachtvoll roth.  
Sabadillin (§. 223).
- β) Die Lösung in conc. Schwefelsäure wird roth. Gold-, Platin-, Quecksilberchlorid fallen nicht.  
Taxin (§. 274).
- d) Schwefelsäure löst sogleich tiefrothbraun.  
Thebain (§. 241).
- e) Schwefelsäure löst sogleich blau.  
Begleiter des Papaverins (§. 242).
- in wenig rauchender Salpetersäure wird der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge rothviolett. Der Stoff wirkt bei Fröschen schon in kleinen Dosen auf die Herzthätigkeit und Respiration lähmend, mitunter bei Katzen pupillenerweiternd.  
Nepalin (§. 218).
- d) Schwefelsäure löst dunkelgraubraun. Nach Behandlung mit rauchender Salpetersäure und alkoholischer Kalilauge rothbrauner Rückstand.  
Myoetonin u. Lycaconitin (§. 219).

IX. Ausschütteln der ammoniakalischen wässrigen Lösung mit Chloroform.

Extrahirt die Reste des Cinchonins und Papaverins, Narcein, Cinchonidin, Berberin und geringe Mengen Morphin.

Rückstand der Chloroformausschüttelung aus ammoniakalischer Lösung.

- a) Schwefelsäure löst in der Kälte farblos.
- aa) Die Lösung färbt sich auch beim Erwärmen wenig.
- α) Sie wird aber, nachdem sie wieder erkaltet ist, mit Salpetersäure blauviolett. Eisenchlorid bläuet den Stoff, Fröhde's Reagens löst ihn sogleich violett.  
Morphin (§. 235).
- β) Sie wird auch mit Salpetersäure nicht gefärbt, auch ist der Stoff gegen Eisenchlorid indifferent. Seignettesalz fällt aus Wasserlösung nicht.  
Cinchonin (§. 185).
- γ) Wie Cinchonin, aber durch Seignettesalz fällbar.  
Cinchonidin (§. 186).
- bb) Die Lösung wird in der Wärme blauviolett.  
Papaverin (§. 242).
- b) Schwefelsäure löst graubraun und die Lösung wird beim Stehen blutroth.  
Narcein (§. 244).
- c) Schwefelsäure löst gelb, dann olivengrün.  
Berberin (§. 198).

X. Ausschütteln der ammoniakalischen wässrigen Flüssigkeit mit Amylalkohol.

Ausser Morphin und Solanin, sowie Salicin, sind auch noch die Reste des Convallamarins, Saponins, Senegins und Narceins zu beachten.

Rückstand der Amylalkoholausschüttelung aus ammoniakalischer Lösung.

- a) Schwefelsäure löst in der Kälte farblos, Fröhde's Reagens blauviolett.  
Morphin (siehe oben).
- b) Schwefelsäure löst hellgelb-röthlich und die Lösung wird bräunlich. Jodwasser färbt tiefbraun. Vanadinschwefelsäure löst orange, kirschroth und dann violett.  
Solanin (§. 283).

- c) Schwefelsäure löst graubraun, blutroth werdend.  
Narcein (siehe oben).
- d) Schwefelsäure löst gelb, dann braunroth, unter Wasseranziehung violett werdend.
- α) Salzsäure löst beim Erwärmen roth. Herzstillstand in der Systole.  
Convallamarin (§. 297).
- β) Salzsäure färbt nicht.  
Saponin (§. 299).
- γ) Wie das vorige, nur schwächer wirkend.  
Senegin (siehe auch oben).
- e) Schwefelsäure löst sogleich rein roth. Erwärmen mit Schwefelsäure und Kalibichromat entwickelt Geruch nach salicyliger Säure.  
Salicin (§. 194 Anm.).

XI. Austrocknen der wässrigen Flüssigkeit mit Glaspulver, Extraction des geriebenen Rückstandes mit Chloroform.

Der Rückstand der ersten Chloroformauszüge wirkt verlangsamt auf die Respiration des Frosches, der Rückstand des zweiten und dritten Chloroformauszuges wird durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat blau, dann dauernd roth. Ein anderer Theil dieser Rückstände wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure roth.

Curarin (§. 179).

Ich habe im Voraufgehenden den Gang angegeben, nach welchem ich bei gerichtlich-chemischen Arbeiten auf die hier concurrirenden Gifte untersuchen würde. Der Sachverständige wird erkennen, dass ich mich bemühe, mit wenig Material und mit wenigen Reagentien über Gegenwart oder Abwesenheit einer grösseren Anzahl von Stoffen Anschluss zu erlangen. Dass er nicht für alle Eventualitäten sicheres Arbeiten gestattet, ist mir bekannt.

Einen anderen Gang der Untersuchung, welcher sich mehr an die durch Aufnahme des Chloroforms modificirte Stas'sche Methode anschliesst, gab Otto in der 5. Aufl. seiner Ausmittel. v. Giften. Auch Kastorp hat<sup>1)</sup> einen solchen aufgestellt, bei welchem er ausserdem noch den Essigäther verwendet. Schon deshalb, weil der von mir vorgeschlagene Gang der Untersuchung die grössere Anzahl von Giften berücksichtigt, gebe ich ihm den Vorzug.

§. 162. Hat man bei einer Untersuchung auf Alkaloide oder Bitterstoffe solche gefunden, so muss als *Corpus delicti* ein Theil derselben eingereicht werden.

Eine quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Giftes, so wünschenswerth sie sein mag, muss für die meisten Fälle unterbleiben, weil das zu geringe Quantum dieselbe nicht gestattet, oder weil uns genaue Methoden für solche Bestimmungen meist noch fehlen. Dort, wo von einer quantitativen Bestimmung einigermaassen Erfolg zu erwarten ist, werde ich es andeuten und auch auf die Be-

<sup>1)</sup> Jahresb. d. Pharm. f. 1874.

stimmungsmethoden hinweisen. Ist man sicher, dass man bei der Abscheidung des Alkaloides einer gewogenen Menge des Objectes alle Fehlerquellen möglichst vermieden hat, so wird man natürlich annähernd die Menge des abgeschiedenen Alkaloides durch Wägung feststellen können und das Resultat letzterer im Protokoll anmerken.

§. 163. Ich muss mich für obige Methode der Abscheidung (§. 161) aussprechen, weil man nach ihr die Mehrzahl der ausschüttelbaren Gifte oft recht rein gewinnt, ohne befürchten zu müssen, dass, namentlich solange mit Petroläther und Benzin gearbeitet wird, Körper, welche wie Alkaloide reagiren und welche erst als Produkte eines Fäulnissprocesses entstehen, grössere Fehler bedingen. Dass man durch Aether solche Stoffe aus Körpertheilen isoliren kann, beweisen Mittheilungen von Jones, Felletár, Schwanert u. A.<sup>1)</sup>

Seitdem ich für die zweite Ausgabe dieses Buches Vorstehendes niederschrieb, ist die Frage von den Fäulnissalkaloiden, Leichenalkaloiden, Ptomainen so vielfach in der Literatur behandelt worden, dass es sich vernothwendigt, diesem Gegenstande eine eingehendere Besprechung zu Theil werden zu lassen.

Dass durch Fäulniss amidische Stoffe gebildet werden, welche wenigstens Gruppenreactionen der wichtigeren Alkaloide und selbst einige Specialreactionen derselben theilen, bedarf augenblicklich keines Beweises mehr. Sind wir doch, dank der Untersuchungen von Selmi, Gautier, Nencki, Brieger, Pouchet, Marino-Zuco, Bocklisch, Finkler und Prior u. A., sogar in der Lage, einzelne solcher durch Fäulniss aus dem Complex eiweissartiger Verbindungen abgespaltenen Amide wie Cholin, Neurin, Neuridin, Collidin, Hydrocollidin, Parvolin, Isophenyläthylamin zu nennen. Desgleichen können wir darüber nicht mehr im Zweifel sein, dass wir es nicht mit einem Fäulnissprodukt, sondern mit einer grösseren Zahl solcher zu thun haben, deren Natur je nach dem Material, welches in Fäulniss gelangt, nach der Zeit, welche seit Eintritt letzterer verfloss, den Nebenumständen wie Temperatur, Wassergehalt, leichtere oder weniger leichte Beschaffung von Luft etc. variirt. Namentlich hinsichtlich der Zeit liegt eine interessante Beobachtung Brieger's vor, derzufolge in Pepton, Fibrin, Casein, Gehirnsubstanz, Leber, Muskelfleisch gerade in der ersten Zeit ein alkaloidisch reagirender Körper, der in Aether und Amylalkohol löslich, in Benzin und Chloroform unlöslich ist, entsteht, welcher nach subcut. Anwendung Frösche und Kaninchen tödtet. Im weiteren Verlaufe der Fäulniss verschwindet dieses Produkt wieder. Maas und le Bon kamen zu der Ueberzeugung, dass die faulenden Flüssigkeiten um so giftiger, je frischer sie sind. Letzterer fügt hinzu, dass die Exhalationen faulender Substanzen umgekehrt mit der Dauer der Fäulniss an Giftigkeit zunehmen.

Angesichts dieser Thatsachen wird es klar, dass wir eine exacte Antwort auf die Frage, wann wir dessen sicher sind, dass bei unseren

<sup>1)</sup> Vergl. Jahresb. d. Pharm. für 1874.

Untersuchungen keine Complicationen durch Fäulnissalkaloide eintreten, erst dann geben können, wenn wir alle die verschiedenen, im Verlaufe der Fäulniss von Körpertheilen, Nahrungsmitteln etc. entstehenden alkaloidartigen Substanzen kennen. Bis das erreicht ist, müssen wir uns mit vorläufigen Versuchen begnügen, bei denen wir Leichentheile und die wichtigeren Nahrungsmittel in ungleichen Zuständen der Zersetzung unserem Untersuchungsverfahren unterwerfen und die Resultate mit den Analysen von künstlichen Mischungen der wichtigeren Alkaloide mit Leichentheilen etc. vergleichen.

Eine solche Arbeit hat auf meine Anregung Dr. Graebener<sup>1)</sup> ausgeführt. In seiner Dissertation und dem von mir veröffentlichten Referat<sup>2)</sup> wurde auch die bis Anfang 1882 erschienene Literatur dieses Gegenstandes angegeben, die ich hier nicht weiter wiederholen will.<sup>3)</sup>

Graebener hat Theile menschlicher Leichen, desgl. Blut, Hühner- eier, Speisebreimischungen, Weingeist, in welchem längere Zeit anatomische Präparate aufbewahrt waren, untersucht und zwar nach längerer oder kürzerer Dauer der Fäulniss, theilweise nachdem diese bei ungehindertem Luftzutritt erfolgt, theilweise nachdem durch Einpacken in Sand etc. der Luftzutritt erschwert war. Das Resultat seiner Arbeiten habe ich s. Z. in den Worten zusammengefasst: „Es können bei Anwendung meiner Methode wenigstens durch einige der von mir empfohlenen Lösungsmittel Fäulnissalkaloide isolirt werden, es ist aber, falls man nur die Verwendung des Amylalkohols auf das Minimum beschränkt, die Gefahr, mit einem etwa vorhandenen giftigen Pflanzenalkaloid soviel Fäulnissalkaloid zu isoliren, dass das letztere die Erkennung des ersteren unmöglich mache, geringer als da, wo man mit Aether ausschüttelt. Es dürfte möglich sein, darzu-

<sup>1)</sup> „Beitr. zur Kenntniss der Ptomaine“. Diss. Dorpat 1882. Siehe auch „Relazione delle esperienze, fatte nel laborat. spec. della Commissione delle R. Univ. di Roma sulle così delle Ptomaine in riguardo alle perizie tossicologiche“. Roma 1885.

<sup>2)</sup> Pharm. Ztschr. f. Russland Jg. 1882.

<sup>3)</sup> Auf folgende neuere Arbeiten mag hier noch verwiesen werden: Ber. d. d. ch. Ges., B. 14, p. 274 (H. Spica); Ch. Ctrbl., Jg. 1881, p. 472 (Brouardel u. E. Bouthmy); Jg. 1882, p. 312 (Arm. Gautier), Jg. 1883, p. 712 u. Jg. 1884, p. 975 (H. Maas), Jg. 1884, p. 126 u. p. 791 (Gabriel Pouchet und Arnold); Union pharm., Jg. 1883, p. 216 (M. L. Garnier); Pharm. Centr., Jg. 1883, p. 317 (Schlagdenhauffen u. Garnier); Ztschr. des allg. Oestr. Apoth.-Ver. B. 20, N. 9 (Beckurts); Americ. Journ. of Pharm., Jg. 1882, p. 222 (Power); Arch. für Pharm., Jg. 1883, p. 401, p. 435, p. 481, Jg. 1884, p. 520 (Arnold, Husemann); Compt. rend., T. 94, p. 1598 (Gautier u. Etard); Gaz. chimica, T. 12, p. 511, T. 13, p. 11 u. Ztschr. f. anal. Chem., B. 23, p. 287 (Coppola); Ber. der Oberh. Ges. für Natur- u. Heilkunde, Jg. 22, p. 339 (Gaethgens); Ztschr. f. physiol. Chemie, B. 7, H. 3 (Brieger); Repert. de Pharm., T. 10, p. 415 (le Bon); Journ. de Pharm. et de Chim., Ser. 5, T. 9, p. 251 — 1883 (Pouchet); Ber. d. d. ch. Ges., Jg. 1884, p. 2741 (Brieger), Jg. 1885, p. 86 (Bocklisch), p. 1922 (ders.), Jg. 1886, p. 2587 (Ladenburg); Ch. Ctrbl., Jg. 1886, p. 506 (Hilger u. Tamba); Brieger, „Ueber Ptomaine“. Berlin 1885 u. A.

thun, dass, wenn nur für eine Pflanzenbase überhaupt gute chemische Specialreactionen bekannt sind, auch wenn dieselbe in Gemeinschaft mit Fäulnissalkaloiden nach meiner Methode isolirt wurde, der Nachweis noch gelingen muss, und dass erst dort die sogenannten Ptomaine die Erkennung erschweren werden, wo es, wie z. B. beim Cinchonin, Cocain etc., an guten Specialreactionen fehlt.

Betrachten wir die mit verschiedenen Ausschüttelflüssigkeiten erhaltenen Resultate etwas genauer, so ergibt sich, dass

Petroläther den sauren wässrigen Auszügen nichts entzieht, was mit Alkaloiden und den durch diese Flüssigkeit isolirbaren Bitterstoffen etc. verwechselt werden könnte, dass er auch aus den ammoniakalisch gemachten Auszügen selten deutlich alkaloidisch reagirende Substanzen aufnimmt, kann wohl als wichtige Stütze für die von mir empfohlene Verwendung des Petroläthers zur Abscheidung der sogenannten flüchtigen Alkaloide angesehen werden. Bekannt ist, dass gerade mit am häufigsten Ptomaine bei forensischen Analysen zur Annahme verleitet haben, es liege ein flüchtiges Alkaloid — Coniin, Nicotin — vor, ebenso, dass Selmi gewisse Ptomaine als am leichtesten mit Coniin zu verwechseln bezeichnet.

Wurden die Petrolätherausschüttelungen aus faulenden Leichentheilen mit Salzsäure oder Salzsäureäther verdunstet, so kam es wohl gelegentlich vor, dass krystallinische Massen — Salzsäureverbindungen einfacher constituirter Amide — hinterblieben, vor einer Verwechslung mit Coniin, Nicotin etc. war man aber meistentheils durch die Form des Rückstandes, theils durch das Fehlen alkaloidischer Reactionen und giftigen Wirkungen geschützt.

Benzin extrahirt zwar bereits aus sauren Auszügen von Leichentheilen — ja gerade aus diesen sauren reichlicher noch als alkalisch gemachten Extracten — nicht unbedeutende Mengen von Substanzen, welche sich mit Schwefelsäure bräunen, mit Jod trüben und welche Jodsäure und Ferricyankalium reduciren, es muss aber doch hier sogleich bemerkt werden, dass diese Substanzen fast niemals in der Menge oder Beschaffenheit isolirt werden, um mit ihnen mit Gold- und Platinchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Pikrinsäure, kurz den empfindlichsten und wichtigsten Gruppenreagentien für Alkaloide Reactionen zu erlangen. Es ist demnach auch hier die Gefahr einer Verwechslung mit alkaloidischen Pflanzengiften eine geringe. Eine andere Frage ist allerdings, ob nicht die in Gemeinschaft mit Pflanzengiften isolirten Fäulnisstoffe die Specialreactionen ersterer stören können. In Bezug hierauf lässt sich wohl für die aus ammoniakalischer Flüssigkeit ausgeschüttelten wahren Alkaloide sagen, dass für ihren Nachweis unter Beobachtung der früher bezeichneten Cautelen keine Störungen zu befürchten sind, und es mag hier ausdrücklich nochmals erwähnt werden, dass Herr Graebner sich davon überzeugt hat, wie die Specialreactionen der von mir in der „Ermittelung von Giften“ genannten hierhergehörigen Pflanzenbasen von den Fäulnissalkaloiden nicht getheilt werden. Etwas anderes aber ist es mit den

Substanzen, welche ich als aus saurer Lösung durch Benzin isolirbar bezeichnet habe. Unter ihnen gehört die Mehrzahl zu den stickstofffreien Körpern, bei welchen wir mit den Fällungsmitteln für Alkaloide nichts oder nicht viel ausrichten können. Hier handelt es sich also vor Allem darum, ob die Färbungen, welche die isolirten Fäulnissprodukte mit Schwefelsäure etc. geben, mit den Farbenreactionen der zu suchenden Gifte verwechselt werden, oder ob sie dieselben verdecken können. Auch hier kann wohl der erste Theil der Frage verneint und angenommen werden, dass in Bezug auf den zweiten Theil derselben die Gefahr nicht allzugross sei. Indessen muss doch für den einzelnen Fall die Entscheidung der Frage weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Aehnliches wie über das Benzin kann über das Chloroform als Ausschüttelflüssigkeit gesagt werden.

Amylalkohol hat, wie ich bereits bemerkte, von allen, in meinem Abscheidungsverfahren benutzten Lösungsmitteln das bedeutendste Aufnahmevermögen für die Fäulnissalkaloide. Da aber von den wichtigeren Alkaloiden eigentlich nur Solanin und Morphin die Anwendung dieser Flüssigkeit nöthig machen, so ist der Fehler, welcher durch diesen Umstand für den Nachweis derselben erwächst, nicht allzuhoch anzuschlagen.

In Bezug auf das Solanin behalte ich mir vor, später das Nöthige anzugeben. Für den Nachweis des Morphins muss vor allen Dingen nochmals daran erinnert werden, dass die Fäulnissalkaloide gegen Jodsäure und Ferricyankalium dem Morphin ähnlich reagiren, dass sie aber nicht in ähnlicher Weise gegen Eisenchlorid sich verhalten und dass auch die Reactionen derselben gegen Fröhde's Reagens und Schwefel- und Salpetersäure mit denen des Morphins kaum verwechselt werden können.

Hat man mit Amylalkohol ausgeschüttelt, so hüte man sich davor, Farbenreactionen und physiologische Versuche anzustellen, bevor die letzten Antheile des schwerflüchtigen Amylalkohols verdunstet sind. Von den harzigen Massen, welche bei Verdunstung solcher Ausschüttelungen meistens hinterbleiben, wird der Amylalkohol oft sehr fest gehalten, so dass Reste desselben auch nach längerem Erwärmen auf 50—60° vorhanden sind, welche später bei Versuchen mit Fröhde's Reagens etc., auch bei physiologischen Versuchen, Fehler verursachen können.

In Bezug auf die als Erkennungsmittel für Fäulnissalkaloide benutzten Reagentien spricht sich Graebner dahin aus, dass unter den Fällungsmitteln das Jod die erste Stelle einnimmt und zwar so, dass Jodjodwasserstoff meist noch etwas empfindlicher wie Jodjodkalium zu sein scheint. Da aber dieses Reagens ausser auf Pflanzen- und Fäulnissalkaloide auch auf manche andere Substanzen wirkt, so besteht sein Werth vorzugsweise darin, dass, wo es nicht fällt, weitere Versuche überflüssig werden. Jodsäure, aus welcher Jod reducirt wird, und die Mischung von Ferricyankalium mit Eisen-

chlorid, welche einen Niederschlag von Berlinerblau abscheiden<sup>1)</sup>, auch Phosphormolybdänsäure + Ammoniak (Blaufärbung) zeigen durch ihre Reductionen gleichfalls schon kleine Mengen der Fäulnissalkaloide an, dass aber auch diese Reactionen den letzteren nicht allein zukommen, ist schon früher hervorgehoben worden. Mit dem von Trotarelli als Reagens für Ptomaine empfohlenen Palladiumnitrat + Nitroprussidnatrium hat Herr Graebner mehrfach Versuche bei seinen Präparaten ausgeführt, stets aber mit negativem Erfolg.

Mit Kaliumquecksilberjodid, Gerbsäure, Platinchlorid erhielt Herr Graebner nur in Aether- und Amylalkoholausschüttelungen deutliche Niederschläge, mit Pikrinsäure nur in den seltensten Fällen auch in den Rückständen der Benzin- und Chloroformausschüttelungen. Etwas häufiger gaben diese mit Goldchlorid Niederschläge, welche in den Rückständen der Aether- und Amylalkoholausschüttelungen fast immer eintraten. Einige Male wurden diese Präcipitate schnell durch Reduction violett.

Conc. Schwefelsäure färbte die ausgeschüttelten Fäulnissprodukte meistens braun, hie und da mit schwacher röthlicher Beimischung, niemals violett, so dass auf diese Reaction kein besonderer Werth gelegt werden kann. Gleiches gilt von der Mischung mit Schwefelsäure und mit Bichromat, welche in der Regel braungrün oder rein grün wurde. Schwefelsäure und Brom färbten nur selten röthlich, meistens braun (zuweilen unter Trübung). Schwefelsäure und Zucker veranlassten mitunter in Amylalkoholausschüttelungen Rothfärbung, welche vielleicht zum Theil auf Zersetzungsprodukte von Gallen- oder Leberbestandtheilen zurückgeführt werden müssen.

Solanschwefelsäure färbte beim Erwärmen mitunter die Rückstände der Amylalkoholausschüttelungen röthlichviolett, niemals geschah dies aber bei Anwendung von Alkoholschwefelsäure, welche demnach besondere Beachtung verdient, wenn es sich um die Frage handelt, ob Solanin abgeschieden sei (siehe später).

Fröhde's Reagens nahm nur mit einigen Rückständen von Amylalkohol und Aetherausschüttelungen blaue und nur einmal violette Färbung an; meistens wurde es durch die Residua der Benzin- und Chloroformausschüttelungen braun oder grünbraun.

Giftige Wirkungen auf Frösche sind nur einige Male bei den Leichenalkaloiden beobachtet, welche durch Amylalkohol ausgeschüttelt waren, nicht bei den mit Benzin, Chloroform oder Petroläther isolirten.

<sup>1)</sup> Die als Reagens für Morphin schon lange in Anwendung war und die auch gegen einige andere Pflanzenalkaloide ähnlich wie gegen Leichenalkaloid wirkt. Graebner beobachtete z. B. eine starke Bläuung auch mit Delphinoidin, Narcein, Brucin, Sabadillin, Schwarz eine solche mit Gelsemin, eine schwache mit Coniin, Kodein, kryst. Aconitin (ebenso wie Tanret), Narkotin. Mit Eserin, Hyoscyamin, Ergotinin sah Tanret dieselben eintreten. Auch Beckurts hat ähnliche Beobachtungen veröffentlicht.

Später sind von Brouardel, Ogier und Minorci Beobachtungen mitgetheilt, welche Obiges bestätigen. Die genannten Autoren konnten gleichfalls durch Amylalkohol reichlich, durch Benzin und Chloroform weniger, kein festes Ptomain durch Petroläther isoliren, und auch sie fanden, dass namentlich aus saurer Lösung Benzin und Chloroform solche aufnahmen. Schon 2—4 Tage nach dem Tode sahen sie im menschlichen Cadaver solche Substanzen auftreten, reichlicher noch nach 8—20 Tagen, später weniger. Niemals gaben bei ihren Versuchen Ptomaine eine Reaction gegen Eisenchlorid wie Morphin, niemals eine der Vitali'schen Reaction des Atropins ähnliche. Mit Schwefelsäure und Bichromat erhielten sie nur einmal violette Farbenreaction; mit Schwefelsäure, Fröhde's Reagens, Vanadinschwefelsäure, Selen-schwefelsäure beobachteten sie wohl häufiger Färbungen, ähnlich den bei einzelnen Alkaloiden vorkommenden, aber sie rathen doch, die Bedeutung dieser Thatsachen nicht zu übertreiben, da eine Reaction nicht zum Nachweis eines Alkaloides genügt und bei einem Ptomain selten die chemische und physiologische Reaction zusammen, selten alle chemischen Reactionen ähnlich wie bei einem Alkaloid ausfallen. Dass die Reactionen mancher Alkaloide durch mitabgeschiedene Ptomaine gestört werden können, wird besonders hervorgehoben und gerathen, deshalb eine Reinigung der zuerst abgeschiedenen Gemenge vorzunehmen. Ich schliesse mich diesem letzteren an und möchte dabei aber noch auf eines aufmerksam machen. Offenbar wird jetzt die Bezeichnung „Ptomain“ von Gerichtschemikern nicht selten missbraucht, insofern als sie jede fremde Substanz, welche bei gerichtlich chemischen Untersuchungen mit und statt der organischen Gifte abgeschieden wird, so benennen. Das können doch aber sehr verschiedene Substanzen sein. Bei Untersuchung von Blut und blutreichen Organen können sich unter ihnen Haematin und andere unter unseren Händen entstandene Zersetzungsprodukte des Haemoglobins befinden, bei Magen- und Darminhalt etc. können Substanzen isolirt werden, welche den Peptonen nahestehen u. s. w. Gerade weil oft relativ grosse Mengen solcher Produkte uns bei unseren Analysen entgegen-treten, so überschätzen wir wohl gelegentlich die practische Bedeutung der Ptomaine. Und doch haben bisher die Arbeiten Brieger's und anderer Autoren, welche aus faulenden Medien die wirklichen Fäulnissalkaloide isolirten, ergeben, dass die Menge derselben meist ausserordentlich klein ist, so klein, dass sie für unsere Arbeiten in den meisten Fällen fast vernachlässigt werden könnte, wenn es sich um sie allein handelte.

Was nun die Reinigung, welche wir mit von uns isolirten Alkaloiden vornehmen müssen, angeht, so darf wohl darauf hingewiesen werden, dass manche der Fäulnissalkaloide leicht oxydirbar erscheinen, so dass sie schon beim Verdunsten der Ausschüttelung zum Theil zersetzt, resp. in Produkte umgewandelt werden, welche in schwefelsäurehaltigem Wasser schwer löslich sind. Und solche Produkte bilden sich auch aus den von mir oben erwähnten Umsetzungspro-

dukten von Blut, Eiweisssubstanzen, Peptonen etc. So werden wir denn oft die Reinigung von organischen Giften soweit, dass ihre Reactionen erkannt werden können, durch ein- oder mehrmaliges Wiederlösen des Rückstandes der Ausschüttelung in säurehaltigem Wasser und wiederholte Ausschüttelungen erreichen. In anderen Fällen werden wir uns einer Reinigungsmethode bedienen können, welche Dannenberg zur Beseitigung eines im Biere beobachteten nichtgiftigen colchicinartigen — wahrscheinlich peptonartigen — Körpers, den Baumert später auch in Leichen auffand, anwandte und welche in §. 277 weiter besprochen werden soll. Auch Liebermann beschreibt ein solches Ptomain.

Zur Trennung von Ptomainen und Alkaloiden haben dann Tamba und Hilger gerathen, Aetherauszüge der mit Gyps verdunsteten Ausschüttelrückstände darzustellen und diese mit ätherischer Lösung von Oxalsäure zu fällen. Die Oxalate vieler Alkaloide sollen niedergeschlagen werden, nicht aber diejenigen der Ptomaine. Wie aber Bocklisch hervorhebt, wird auch das später zu besprechende Cadaverin so präcipitirt.

Im Uebrigen behauptet Tamba, dass in Mischungen mit Ptomainen die Reactionen des Morphins mit Schwefelsäure plus Zucker- resp. Salpetersäure, die des Strychnins mit Schwefelsäure und Bichromat, die des Brucins mit Salpetersäure und Quecksilberlösung, die des Veratrinns mit Schwefel- resp. Salzsäure, die Vitalische Reaction des Atropins, die des Colchicins mit Salpetersäure, des Kodeins mit Schwefelsäure resp. Schwefel- und Salpetersäure nicht gestört werden, während die Reactionen des Digitalins und Delphinoidins mit Schwefelsäure und Brom und die Langley'sche Probe auf Pikrotoxin Störungen erfahren.

Bei allen diesen Arbeiten ist das Wort Ptomain, wie gesagt, als eine Collectivbezeichnung benutzt. Wie verschieden aber die Stoffe sein können, für welche diese Bezeichnung mit Recht gebraucht worden ist, möge vorerst einmal folgende Zusammenstellung der Angaben verschiedener Autoren über die Uebereinstimmung der von ihnen studirten Ptomaine mit Alkaloiden hinsichtlich der chemischen Reactionen und physiologischen Wirkungen zeigen. Panum beschreibt sein Fäulnissalkaloid als dem Schlangengift und Curare ähnlich wirkend, ebenso Morrigia und Bastini das von ihnen isolirte. Jones und Dupré sprechen von einem solchen mit Reactionen<sup>1)</sup> wie Chinioidin, Zülzer und Sonnenschein von einem wie Atropin wirkenden, Rörsch und Fassbender von einem digitalinartig wirkenden. Ein von Marquardt beobachtetes „Septicin“ reagirte coninartig, und auch Otto, desgl. Liebermann, Brouardel und Bouthmy hatten ein ähnliches, übrigens unwirksames Ptomain isolirt. Auch was Schwanert als dem Propylamin, Hager dem Amyl-

<sup>1)</sup> Ich bitte hier auf die Ausdrücke „reagirend“ und „wirkend“ zu achten. Ersterer bezeichnet stets nur chemische, letzterer nur physiologische Uebereinstimmung.

amin und Butylamin ähnliches Fäulnisgift beschreiben, schliesst sich wohl hier an. Brouardel und Bouthmy sprechen auch von einem wie Veratrin reagirenden, aber nicht wie dieses wirkenden Ptomain, Brugnatelli und Zenoni von einem wie Strychnin wirkenden, Selui fand das Leichengift aus den Resten der Wittwe Sonzona wie Morphinum reagirend, das aus der Leiche des Generals Gibbone wie Delphinin reagirend, und auch er spricht von einem atropinartig wirkenden Ptomain. Von dem von Baumert beschriebenen, wie Colechicin reagirenden, Körper ist schon oben die Rede gewesen. Es darf hier wohl nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, dass bei keinem dieser Körper Wirkung und Reaction mit denen eines bekannten Pflanzengiftes zusammenfallen.

Es ist höchst erfreulich, dass in den letzten Jahren wenigstens begonnen worden, in dieses Chaos einiges Licht zu bringen. Namentlich Brieger hat zu diesem Zweck den Weg betreten, der allein eine endliche Lösung der brennenden Frage in Aussicht stellt. Indem Brieger und seine Schüler die Bedingungen der Entstehung der Ptomaine und namentlich die Betheiligung der Spaltpilze bei derselben studirten, indem sie und einige andere Autoren die alkaloidischen Fäulnisprodukte, welche aus verschiedenen Nährböden erzielt werden konnten, prüften, indem sie die so erhaltenen Ptomaine charakterisirten, haben sie das Material vorbereitet, dessen wir bedürfen, um die durch letztere bedingten Fehler unserer gerichtlichen Analysen genau beurtheilen, event. vermeiden zu können oder — wenn nun einmal bei den bisher gebräuchlichen Methoden die Fehler nicht eliminirt werden könnten — neue Methoden des Nachweises der organischen Gifte an ihre Seite zu stellen.

Durch die bisher ausgeführten Versuche sind in faulenden thierischen Organen, in Nahrungsmitteln etc. namentlich folgende Fäulnissalkaloide festgestellt worden:

Bei der Fleischfäulnis hat Brieger erzielt das schwach wirkende Cholin,<sup>1)</sup> wahrscheinlich hervorgegangen aus einem Zerfall von Lecithinen, dann durch weitere Umwandlung des Cholins das stark wirkende Neurin, dann später das indifferente Neuridin. Auch ein dem Muscarin ähnlich wirkendes, vielleicht mit ihm identisches Amid hat Brieger bei dieser Gelegenheit beobachtet.<sup>2)</sup> Aus faulenden Cadavermassen

<sup>1)</sup> Vergl. Boehm im Arch. f. Pharm. Jg. 1876, p. 413.

<sup>2)</sup> Aus Pferdefleisch und -Leber erhielt Tamba 3 Basen, 1) eine curareartig wirkende, in Chloroform lösliche, 2) eine curareartig wirkende, nicotinartig reagirende, in Aether lösliche, 3) eine der vorigen ähnliche. Faules Gänsefleisch lieferte Brouardel und Bouthmy ein wie Atropin wirkendes, geschimmelter Schinken Roth ein wie Aconitin und ein wie Coniin reagirendes Ptomain. Leberwürste enthielten schon frisch untersucht Spuren einer Base, nach kurzem Faulen derselben fand Tamba nur geringe Mengen eines flüchtigen leicht zersetzlichen Amides, nach 4 Monaten schied er die beiden ersterwähnten, auch aus Pferdefleisch erhaltenen Basen (1 u. 2) daraus ab. Boehm fand ein atropinartig wirkendes Wurst-Ptomain, in einem in Württemberg beobachteten Falle kam gleichfalls ein wie Belladonna wirkendes Wurstgift vor. Vergl. auch Chodunsky im Ch. Ctrbl. Jg. 1887, p. 119.

isolirte er ausser den genannten Körpern noch Trimethylamin, Triäthylamin, als später wie diese auftretende Produkte das nichtgiftige Cadaverin (Leichenconin, nach Ladenburg Pentamethylendiamin), das angeblich dem Butylendiamin isomere Putrescin (wahrscheinlich Dimethyläthylendiamin oder Methyläthylmethylendiamin), das nichtgiftige Saprin ( $C^5H^{16}N^2$ ), das stark giftige, sonst dem Cadaverin ähnliche Mydalein, vielleicht identisch mit Selmi's giftigem Ptomain, das nichtgiftige Mydin ( $C^8H^{11}NO$ ), das giftige Mydatoxin ( $C^6H^{13}NO^2$ ).

Bei der Fibrinverdauung erhielt Brieger ein, Peptotoxin genanntes, Ptomain unbekannter Constitution; aus faulem Blute schiedен Guareschi und Mosco eine Base =  $C^{10}H^{13}N$  oder  $C^{10}H^{15}N$  (Methylparvolin?) ab, die aus alkalischer Lösung in Chloroform überging. Bei der Leimfäulniss hat Nencki Collidin oder isomeres Isophenyläthylamin aufgefunden, während Brieger neben Dimethylamin Neuridin und Muscarin (?) erhielt. Aus faulem Käse isolirte Letzterer ebenfalls Dimethylamin und Neuridin, Vaughan aber ein giftiges Tyrotoxin.<sup>1)</sup> Giftige Miesmuscheln ergaben bei Brieger's Untersuchung<sup>2)</sup> das curareartig wirkende Mytotoxin ( $C^6H^{15}NO^2$ ). Aus Fischfleisch isolirten Gautier und Etard Hydrocollidin und Parvolin; Brieger hat nach diesen Verbindungen vergeblich gesucht, er fand bisher nur ein giftiges Isomeres des Äthylendiamins, Muscarin, Neuridin und das indifferente Gadinin. Bocklisch schied aus faulenden Hechten Methylamin, Diaethylamin, Cadaverin, Putrescin, aus Barschen Dimethyl- und Trimethylamin, Cadaverin, Neuridin, aus Seedorschen Methylamin, Cadaverin, Putrescin, aus faulenden Häringen Methyl- und Trimethylamin, Cadaverin, Putrescin, aus Häringlacke Methyl-, Di- und Trimethylamin und viel Cholin ab.<sup>3)</sup> Aus fauler Hefe gewann Brieger Dimethylamin und das aus dieser isolirte Sepsin hält er für ein Gemenge von Dimethylamin und Muscarin.

Bei den Versuchen mit Spaltpilzen Reinculturen auszuführen gaben eiterungserregende Bacterien in Bouillon- und Fleischculturen kein giftiges Ptomain (Brieger), Typhusbacillen das giftige Typhotoxin ( $C^7H^{17}NO^2$ ) (ders.). Tetanuserregende Bacillen lieferten Rosenbach das giftige Tetanin ( $C^{13}H^{30}N^2O^4$ ), Nicolaier daneben ein zweites Krampfgift =  $C^5H^{11}N$ . Finkler und Prior's Bacillen zerlegten Fleisch unter Bildung von Cadaverin und Ammoniak; wurden Vibrio Proteus mit Fäulnisbacterien combinirt, so entstand statt Cadaverin das gif-

<sup>1)</sup> ibid. n. F. Jg. 17, p. 70 und p. 405.

<sup>2)</sup> Vergl. auch Dufertre in d. Union pharm. Jg. 1887, p. 544.

<sup>3)</sup> Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 18, p. 86 und p. 1922. Lieventhal gewann aus giftigem Störffleisch eine Base, welche mit Aether ausgeschüttelt werden konnte und wirkungslos war, daneben ein giftiges, durch Quecksilberchlorid fällbares Ptomain (Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1886, p. 541 und Jg. 1887, N. 20 und 21). Anrep hat gleichfalls 2 Ptomaine aus giftigem Störffleisch isolirt, deren eines durch Aether isolirbar, beim Eindampfen in Phosphorsäurelösung vorübergehend rosa wird und verlangsamt auf Respiration und Herzschlag wirkt und deren anderes, weniger stark wirkend, stark reducirend war und durch Amylalkohol ausgeschüttelt wurde.

tige Methylguanidin.<sup>1)</sup> Die Bacterien menschlicher Excremente bildeten in Gelatine Propylamin, Putrescin, Gadinin. Der Pilz aus giftigen Würsten bildete auf Blut Indol, Skatol, Leucin, auf Leber Cholin, Neuridin, Di- und Trimethylamin, auf Därmen ausser Cholin, Di- und Trimethylamin auch Diaethylamin, auf Fleischpepton auch noch Neuridin (Ehrenberg). Diese Versuche sind insofern auch z. Th. wichtig, als sie uns darauf aufmerksam machen, dass auch wohl im Verlaufe einzelner Krankheiten im Körper Ptomaine und ihnen verwandte Basen entstehen können, ja dass vielleicht schon im normalen Verlauf des Stoffwechsels solche auch im menschlichen Körper sich bilden. Gautier behauptet in der That, dass im Speichel, in Excrementen, im Schlangengift den Ptomainen verwandte „Leucomaine“ vorkommen. Aus dem Muskelsafte hat er fünf solcher Basen abgeschieden, von denen er vier als Xanthokreatinin, Crusokreatinin, Amphikreatinin, Pseudoxanthin benennt.<sup>2)</sup> Ueber ein Gift im normalen Harn hat neuerdings Bouchard berichtet.<sup>3)</sup>

Ueberblicken wir nochmals die bisher mit einiger Sicherheit in faulenden Medien erkannten Basen,<sup>4)</sup> so finden wir, dass der grössere Theil derselben der Klasse der Fettkörper angehört. Nur einige wenige liessen sich als collidin- und pyridinartige Substanzen erkennen und neben diesen finden sich nur noch solche erwähnt, welche den Peptonen nahe zu stehen scheinen.

Ueber die Eigenschaften der bisher ermittelten Ptomaine lässt sich Folgendes angeben:

Cholin ist sehr leicht löslich in Wasser, giebt auch leichtlösliche Salze, reagirt stark alkalisch, nimmt aus der Luft Kohlensäure auf, giebt beim Erhitzen Trimethylamin, wird durch Tannin, JJK<sup>5)</sup>, KWJ, KQJ nicht gefällt, giebt aber mit PW einen Niederschlag. Es lässt sich aus alkalischer Lösung durch Chloroform ausschütteln (vergl. §. 261). Neurin (vergl. §. 261).

Neuridin ist unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, soll aber aus Gemischen mit thierischen Substanzen durch die drei letztgenannten Flüssigkeiten ausgeschüttelt werden. Es soll fällbar durch PM, PW, Pikt., KWJ, AuCl<sup>3</sup> sein, nicht durch HgCl<sup>2</sup>, JJK, JJW, Tan. KQJ gefällt werden und in Mischungen von KEC und Fe<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup> nicht Berlinerblau abscheiden.

Gadinin soll durch AuCl<sup>3</sup> nicht, wohl aber durch PtCl<sup>4</sup>, PW, PM, Pikt. gefällt werden.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 19, p. 3119 u. Jg. 20, p. 1441.

<sup>2)</sup> Bullet. de la Soc. chim. de Paris. T. 48, p. 6 (1887).

<sup>3)</sup> Ch. Centrbl. Jg. 1886, p. 409.

<sup>4)</sup> Auch eines in altem Mehl aufgefundenen alkaloidischen Körpers, welchen Balland (Ch. Centrbl. Jg. 1885, p. 937) erwähnt, mag hier noch gedacht werden. Schon nach 1—1½ Jahren, reichlicher nach 2—3 Jahren konnte er durch Aether extrahirt werden. Er soll KQJ fällen und auf KEC und Fe<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup> reagieren.

<sup>5)</sup> Die hier häufiger vorkommenden Namen einiger Gruppenreagentien mögen folgendermaassen abbreivirt werden: Jodjodkalium JJK, Jodjodwasserstoff JJW, Kaliumwismuth-, Kaliumquecksilber-, Kaliumkadmiumjodid resp. KWJ, KQJ, KKJ, Pikrinsäure Pikt., Kaliumeisencyanid KEC, Phosphormolybdänsäure PM, Phosphorwolframsäure PW. Für einige andere werde ich die für dieselben gebräuchlichen chemischen Zeichen gebrauchen.

Cadaverin wird als bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und flüchtig, continuirlich riechend beschrieben. Seine Salzsäureverbindung soll in absolutem Alkohol löslich und zerfliesslich sein, das Platindoppelchlorid soll rhombisch, das Golddoppelsalz in Nadeln krystallisiren. PW soll weiss fallen, der Niederschlag im Ueberschuss löslich sein, PM, KWJ, JJK, JJW, Pikr. sollen krystallinische Niederschläge geben, KEC und  $\text{Fe}^2\text{Cl}^1$  schwache Bläunung bewirken,  $\text{SO}^4\text{H}^2$  u.  $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$  rothbraune, bald wieder schwindende Färbung veranlassen. Die Salzsäureverbindung soll bei rascher Destillation Piperidin bilden (vergl. §. 195).

Putrescin soll gleichfalls flüssig und flüchtig, von spermaartigem Geruch sein, ebenso wie Cadaverin Kohlensäure aus der Luft aufnehmen und eine in abs. Alkohol unlösliche krystallinische Salzsäureverbindung liefern. Sein Platindoppelchlorid soll in Wasser schwer löslich sein und sechsseitige Blättchen bilden, auch das Golddoppelsalz soll krystallinisch sein. P. wird durch PW, PM, KWJ, KQJ, JJK, JH. Pikr. gefällt und die fünf letztgenannten Reagentien sollen krystallinische Niederschläge liefern.

Saprin wird als flüchtig, dem Cadaverin ähnlich beschrieben. Sein Platindoppelchlorid soll spiegsige Krystalle bilden, leichter löslich in Wasser wie die beim Cadaverin erhaltenen; die Salzsäureverbindung wurde in nicht zeifl. Nadeln gewonnen, die Goldverbindung nicht dargestellt. Mit  $\text{SO}^4\text{H}^2$  u.  $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$  soll Saprin nicht rothbraun werden.

Mydalein aus Menschenleichen (nach ca. 3wöchentlicher Fäulniss) soll eine schwer kryst. Salzsäureverbindung, ein in Büscheln und Nadeln kryst. Platindoppelsalz, in Tropfen sich abscheidendes Goldsalz bilden, mit PM gelben, PW weissen, im Ueberschuss löslichen, mit KQJ in gelben Tropfen sich abscheidenden Niederschlag geben, mit KWJ, JJK, JH braune ölige Tropfen, mit Pikr. gelbe ölige Tropfen ausscheiden und mit KEC und  $\text{Fe}^2\text{Cl}^1$  blauen Niederschlag bilden.

Mydin soll stark in der Eisenmischung reduciren, mit Salzsäure farblose Blättchen, mit Pikr. Prismen bilden. SP 195°.

Mydatoxin wurde syrupös erhalten, soll aber im Vacuum Krystalle bilden; es reagirt alkalisch, ist in Alkohol und Aether unlöslich. Sein Platindoppelsalz soll löslich, bei 193° schmelzend sein. Es soll aus der Eisenmischung schnell Berlinerblau abscheiden.

Tyrototoxin soll krystallinisch, in Wasser, Chloroform, Alkohol, Aether löslich, bei Siedehitze mit Wasserdämpfen flüchtig sein, aus der Eisenmischung Berlinerblau, aus Jodsäure Jod abscheiden und durch die gew. Fällungsmittel nicht fällbar sein.

Ueber Tetanin liegt noch keine eingehendere Mittheilung vor, das neben demselben durch Nicolaier entdeckte krampferzeugende Ptomain ( $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{N}$ ) wird als flüchtig, durch PW, PM, KWJ fällbar beschrieben. Es soll mit letzterem Reagens krystallinischen Niederschlag, mit Pikr. leichtlösliche Nadeln bilden.

Methylparvolin wird nach Guareschi aus alkalischer Lösung durch Chloroform ausgeschüttelt. Ueber Collidin, Pyridin vergl. §. 271.

Methylguanidin ist zerfliesslich, stark alkalisch, giebt mit Kalilauge Ammoniak und Methylamin. Guanidin ist gleichfalls stark alkalisch, Kohlensäure aus der Luft aufnehmend. Es giebt mit Silbernitrat und Goldchlorid krystallinische Doppelverbindungen und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak zersetzt (§. 261). Ueber Mono-, Di-, Trimethyl- und Aethylamine vergl. §. 261, über Muscarin §. 225 Anm.

Aus dem hier Zusammengestellten geht hervor, dass ein Reagens, eine charakteristische Eigenthümlichkeit, an welcher alle Ptomaine erkannt werden könnten, bisher nicht aufgefunden worden.<sup>4)</sup>

<sup>4)</sup> Das gilt z. B. auch von dem von Casali angegebenen Unterscheidungsmittel. Wenn er sagt, dass Ptomaine meist mit Platin- und Goldchlorid lösliche Doppelverbindungen bilden, so haben wir z. B. im Cadaverin ein Ptomain, von dem dies nicht gesagt werden darf. Und wenn Bettink und Diesel empfehlen.

Wenn mehrfach in der Literatur die Ansicht vertreten wurde, dass bei den bisher benutzten Methoden der Alkaloidabscheidung unter Einfluss von Schwefelsäure, von Chloroform etc. ptomainartige Substanzen aus Leichentheilen, Nahrungsmitteln etc. entstehen können, so werden wir abwarten müssen, ob nicht die Bedingungen, unter denen dies geschieht, näher bezeichnet werden.

Ausser der Möglichkeit, dass durch Fäulniss in Objecten der gerichtlichen chemischen Analyse alkaloidisch reagirende Stoffe sich bilden, ist aber auch die Möglichkeit einer Umbildung von als Medicament gereichten Alkaloiden in Producte, welche in ihren Reactionen von der Muttersubstanz abweichen, im Auge zu behalten.

Charakteristische Eigenschaften der wichtigeren alkaloidischen Stoffe.

**Die Strychnosalkaloide: Strychnin und Brucin. Unterscheidung derselben vom Gelsemin, den Quebracho- und Pereiroalkaloiden.**

§. 164. Erstere Alkaloide sind als vorzüglichst wirksame Principien verschiedener Droguen aus der Familie der Strychneae und einzelner aus denselben dargestellter Präparate erkannt. Unter den dem Publikum besonders leicht zugänglichen Droguen, die sich durch Gehalt an ersteren Alkaloiden auszeichnen, sind vor Allem die Samen der *Strychnos nux vomica* L. zu nennen, bei denen der Gehalt an Strychnin und Brucin zu resp. 1,2 und 1,1<sup>o</sup>/<sub>10</sub> festgestellt worden. Ferner sind beachtenswerth die Rinde derselben Pflanze, in der übrigens neben etwa 2,4<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Brucin nur kleine Mengen von Strychnin vorkommen. Die Rinde der *Strychnos ligustrina* und verwandter, die gleichfalls fast nur Brucin enthalten, die Samen der *Strychnos Ignatii* Berg, in denen ich 1,4<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Alkaloid und zwar zum grössten Theil Strychnin fand, das Holz der *Strychnos colubrina* L., die Wurzelrinde der *Strychnos Ticuté* Leschenault und das daraus angefertigte (japanische) Pfeilgift<sup>1)</sup> (*Upas Ticuté*). Auch in anderen Pfeilgiften hat man Strychnin nachgewiesen.<sup>2)</sup> Von pharmaceutischen Präparaten, die durch Strychnin- resp. Brucingehalt ihre Wirksamkeit erlangen, sind namentlich die aus den Krähenaugen angefertigten, die *Tinctura*, das *Extractum alcoholicum* und *aquosum*

die Salzsäurelösung der Ptomaine mit einer Mischung aus 2 Grm. Eisenchlorid, 2 CC. einprocentiger Salzsäure, 0,5 Chromsäure und soviel Wasser, dass 100 CC. erhalten werden, zu behandeln, um dann die Berlinerblauprobe mit Kaliumeisen-cyanid auszuführen, so giebt er selbst an, dass Morphin den Ptomainen ähnlich wirkt.

<sup>1)</sup> Dem Mankopf einen Alkaloidgehalt von 60—62<sup>o</sup>/<sub>10</sub> zuspricht. Wiener med. Wochenschr. Jahrg. 1862, Nr. 30 u. 31 (ibid. auch eine Vergiftung mit diesem Pfeilgifte).

<sup>2)</sup> So z. B. in der Akazga. Vergl. N Repert. f. Pharm. Bd. 17, p. 367. Dragendorff, Ermittl. von Giften. 3. Aufl.

nucum vomicarum zu nennen.<sup>1)</sup> Uebrigens sind auch die reinen Alkaloide in der Medicin angewendet und durch den Handel zugänglich, ebenso einzelne ihrer Salze, namentlich das essigsäure, salpetersäure und schwefelsäure Strychnin. Zu technischen Zwecken ist nur das Strychnin benutzt und auch dieses nur vorzugsweise als Gift für Ratten, Wölfe etc. Seiner starken Bitterkeit halber hat man, namentlich in England, versucht, das Strychnin zum Bittermachen dem Biere zuzusetzen.

Im Ganzen kommen nicht selten Vergiftungen mit dem Strychnin vor. Das schwach wirkende Brucin allein ist wohl noch nie in der Praxis, in der Absicht eine Vergiftung aufzuführen, benutzt worden.

§. 165. Schon sehr kleine Dosen des Strychnins reichen hin, um in kurzer Zeit den Tod herbeizuführen, gleichgültig ob sie vom Darm aus wirken oder ob sie ins Unterhautzellgewebe oder ins Blut injicirt waren. Dass vom Magen und Darne aus ein sehr schneller Uebergang des Giftes anzunehmen, ebenso dass ein Theil desselben durch den Harn aus dem Körper abgeschieden werde, steht fest. Meine Erfahrung über diesen Gegenstand lässt vermuthen, dass der grössere Theil des Strychnins schnell dem Blute entzogen und in der Leber zurückgehalten werde, von wo aus es allmählig wieder in die allgemeine Circulation gelangt, um mit dem Harn aus dem Körper entfernt zu werden. Es lässt sich, wenigstens bei Hunden und Katzen, nicht immer dafür einstehen, dass man, wenn der Tod bald nach Darreichung des Giftes erfolgt, im Blute oder den blutreichen Organen (ausschliesslich der Leber) das Gift nachweisen könne. G. P. Masing erhielt bald ein positives, bald ein negatives Resultat. Bei mehrtägigem Gebrauch möglichst grosser Dosen konnte man bei Hunden in den ersten Stunden kein Strychnin aus dem Harn wiedergewinnen, später aber fanden sich, auch wenn die Zufuhr sistirt worden, mehrere Tage lang nachweisbare Mengen in diesem Excret. Menschen, denen eine Zeit lang Strychninnitrat in medicinalen Dosen gegeben war, hatten bei den von P. v. Rautenfeld ausgeführten Versuchen einmal schon eine Stunde nach Darreichung von 2 Milligr. soviel Strychnin im Harn, dass damit chemische Reactionen des Strychnins erlangt wurden, aber es kam auch mehrmals vor, dass nach 3 Milligr. in den ersten drei Stunden nicht soviel Alkaloid durch den Harn abgeschieden wurde, dass damit physiologische Reactionen an *Rana temporaria* zu erlangen waren. Der bei dem zweiten Patienten in den folgenden 24 Stunden secernirte Harn lieferte allerdings reichlich Strychnin, so dass damit schon in 6 Minuten Tetanus erzeugt werden konnte. Nach einmaliger Gabe von 3 Milligr. blieb der Harn zweier Patienten die ersten 60 Stunden so strychninreich, dass das aus der letzten Tagesportion abgeschiedene Alkaloid noch bei Fröschen Tetanus bewirkte. Als bei einem Patienten eine Zeit lang zweimal

<sup>1)</sup> Ueber den Gehalt dieser an Alkaloid vergl. meine „Werthbest. starkwirkender Drogen“ und Kordes „Vergl. d. wicht. narc. Extr.“ Diss. Dorpat 1888.

täglich je 1 Milligr. Strychnin — im Ganzen 6 Milligr. — gereicht waren, blieb der Harn noch 30—36 Stunden nach der letzten Portion soweit strychninhaltig, dass sich dieses chemisch nachweisen liess. Nach mehreren Dosen von 2—3 Milligr. konnte im Harn selbst 5—6 Tage lang Strychnin, wenigstens spurweise, dargethan werden. Wenn Plugge es für wahrscheinlich hält, dass Strychnin, wenigstens theilweise, im Körper zersetzt, vielleicht oxydirt werde, so hat sich bei den von Rautenfeld ausgeführten Versuchen ein Körper, welcher dem von Plugge besprochenen Oxydationsproduct des Strychnins gleicht, nicht auffinden, wohl aber darthun lassen, dass aus dem Harn von Menschen fast 50%<sub>0</sub> des in medicinalen Dosen gereichten Strychnins unverändert wieder isolirt werden können. In der Leber fand sich das Gift, auch wenn das Thier noch mehrere Tage hindurch nach der Darreichung gelebt hatte. Unsere Erfahrungen stimmen mit früher von Husemann und später von Wolff gewonnenen Resultaten überein. Ich kann dringend zur Untersuchung der Leber anrathen, wo Strychninvergiftung vermuthet wird. Es ist ja auch bekannt, dass Herapath das Gift in der Leber, im Blute, Herzen und Harn nachgewiesen hat. In der Milch vergifteter Thiere ist es gleichfalls dargethan. Bei Untersuchung einzelner Theile des Centralnervensystemes hat Gay<sup>1)</sup> Strychnin nachgewiesen, z. B. in der pons Varolii, der medulla oblongata etc., und dort habe ich es später<sup>2)</sup> gleichfalls, sowohl bei Menschen wie bei Thieren, dargethan.

Bei Strychninvergiftungen an Hunden und Katzen, bei denen der Tod nach etwa einer halben Stunde eintrat, konnten wir das Gift über die ganze obere Hälfte des Dünndarmes hinaus verfolgen.

<sup>1)</sup> Med. Centralbl. f. 1866.

<sup>2)</sup> Beitr. z. gerichtl. Chem. p. 185. — Vergl. auch Masing „Beitr. z. gerichtl. chem. Nachweis des Strychnins und Veratrins“. Dissert. Dorpat 1868, ferner Pander „Beitr. z. gerichtl. chem. Nachweis des Brucins etc.“ Dissert. Dorpat 1871, Plugge Arch. f. Pharmac. B. 21, p. 621 (1883) und Bd. 23 (1885), p. 883. Kratter Wiener med. Wochenschr. Jg. 1882, N. 8, 9 u. 10, Rautenfeld Ueber die Ausscheidung des Strychnins“. Diss. Dorpat 1884, Dragendorff Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1884. Wolff theilte 1887 in einer in Halle erschienenen Dissertation mehrere in Berlin untersuchte Fälle von Strychninvergiftung von Menschen mit, wo die Vertheilung des Giftes im Körper quantitativ ermittelt wurde; man fand in drei resp. als I, III, VI bezeichneten Fällen

I.		III.	VI.
477 Grm. Magen, Mageninhalt, Darm Oesophag. 0,68 Grm.	845 Grm. Magen, Mageninhalt, Duod., Oesoph. 0,084 Grm.	397 Grm. Oesoph. Magen, Darm u. Inh. 0,0215 Grm.	
568 Grm. Milz, Leber, Niere, Herz u. Blut 0,052 Grm.	940 Grm. Dünndarm und Inhalt 0,0312 Grm.	319 Grm. Leber 0,0025 Grm.	
487 Grm. Niere allein Nichts	1500 Grm. Leb. 0,0714 Grm.	18,5 Grm. Milz } Spur	
620 Grm. Gehirn Spur	180 Grm. Niere 0,048 Grm.	45 Grm. Nieren } Spur	
42 Grm. Rückenm. Nichts (Der Tod war sehr schnell eingetreten.)	106 Grm. Blut Spur	39 Grm. Blut } Nichts	
	145 Grm. Herz Spur	44 Grm. Herz } Nichts	
	315 Grm. Hirn u. Med. obl. Spur	62 Grm. Harn } Nichts	
	13 Grm. Rückenm. Spur	28 Grm. Hirn etc. } Nichts	
	280 Grm. Muskel Nichts	58 Grm. Muskel } Nichts	

Bei schnell tödtlich endender Vergiftung nach subcutaner Injection von essigsauerm Strychnin vermochten wir es in der Leber und im Blute mitunter nicht nachzuweisen. Dieses verdient um so mehr Beachtung, als, wie schon oben gesagt, Strychnin als Hauptbestandtheil einzelner (asiatischer) Pfeilgifte gelten kann.

Unter den Symptomen, die nach Genuss grösserer Dosen von Strychnin eintreten, sprechen die tetanischen Krämpfe für eine Affection des Nervensystems, die sich namentlich auf die Nerven der willkürlichen Muskeln erstreckt. Wirklich nachweisbare Veränderungen hat man nach dem Tode in diesen Partien nicht auffinden können, überhaupt sind ausser der Blutüberfüllung des Herzens, der grossen Gefässe, der Lungen, Hirnhäute und des Rückenmarks, sowie der schnell eintretenden Todtenstarre (die übrigens auch bei Cholera-kranken etc. vorkommt) wenig Anhaltspunkte vorhanden, die bei der Section auf eine Vergiftung mit Strychnin deuten. Brucin wirkt im Ganzen dem Strychnin ähnlich, nur weit schwächer. Vergl. darüber eine Arbeit von Abéc und Falk.<sup>1)</sup> Bei Vergiftungen untersuche man dieselben Organe wie bei Strychninleichen.

§. 166. Die Abscheidung des Strychnins bei einer Vergiftung kann sowohl nach der oben mitgetheilten Stas'schen, wie der Erdmann-Uslar'schen Methode erfolgen. Für die erstere ist beachtenswerth, dass Strychnin, namentlich wenn es aus der amorphen in krystallinische Modificatin übergegangen, nicht sehr leicht löslich in Aether ist. Besonders empfehle ich für die Abscheidung des Strychnins das Benzin. Nach der in §. 161 von mir empfohlenen Methode konnten wir noch 0,00005 Gramm Strychnin in 100 CC. Harn nachweisen. Uebrigens kann sehr vortheilhaft auch Chloroform angewendet werden; Petroleumäther löst weniger, doch ist er brauchbar, um bei der Abscheidung eine Anzahl anderer Alkaloide, die in Chloroform, Benzin, Amylalkohol und Aether löslich sind, auszuschliessen.

§. 167. Janssens<sup>2)</sup> hat eine für das Strychnin berechnete Veränderung der Stas'schen Methode vorgenommen. Dieselbe besteht in Folgendem. Das verkleinerte Object wird mit doppeltem Volum starken Alkohols und mit Weinsäure versetzt und bei 70° C. digerirt. Der kalt gewordene Auszug wird filtrirt, das Filtrat bei niedriger Temperatur eingeeengt und später der während des Verdunstens sich ausscheidende fettige und schleimige Stoff abfiltrirt, die Flüssigkeit endlich fast zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in wasserfreiem Alkohol vertheilt, 24 Stunden damit macerirt, filtrirt, das Filtrat verdunstet. Die hier bleibende Masse wird in 25–30 CC. destillirten Wassers aufgenommen und mit 2 Grammen gepulverten sauren kohlen-sauren Natrons versetzt, und wenn hiebei eine Abscheidung fremder Stoffe erfolgen sollte, schnell filtrirt. Das Strychnin soll mit Hülfe der freien Kohlensäure gelöst bleiben, aber beim Erhitzen des Filtrates, in dem Maasse als diese sich verflüchtigt, ausgeschieden werden. Man filtrirt durch ein Filter aus schwedischem Filtrirpapier, löst den Rückstand auf dem Filter in verdünnter Schwefelsäure (1 : 200), neutralisirt die durchgelaufene Flüssigkeit mit kohlen-saurem Kali und schüttelt mit der 6fachen

<sup>1)</sup> Ueber den Einfluss des Brucius auf den thierischen Organismus. Dissert. Marburg 1864 u. Ztschr. f. ger. Med. Jahrg. 1875. Nr. 2.

<sup>2)</sup> Zeitsch. f. anal. Chemie. Jahrg. 4, p. 48.

Menge Aether. Mit dem Rückstande nach dem Verdunsten des abgehobenen Aethers werden die weiteren Reactionen angestellt. Ich halte diese Methode nicht für empfehlenswerth.<sup>1)</sup>

Von anderen Methoden für die Abscheidung des Strychnins ist auch diejenige von Graham und Hofmann<sup>2)</sup> zu nennen. Ursprünglich darauf berechnet, Strychnin im Biere aufzusuchen, wurde sie später von Macadam<sup>3)</sup> u. A. auch zur Abscheidung dieses und anderer alkaloidischer Gifte aus Thierleichen etc. benutzt. Man macerirt die zu untersuchende neutrale oder schwachsaure Flüssigkeit (sind feste oder Gemenge flüssiger und fester Stoffe vorhanden, so muss unter Zusatz von oxalsäurehaltigem Wasser macerirt, dann colirt, aufgekocht, wieder colirt und die Colatur in Arbeit genommen werden) mit Thierkohle (auf 1 Lit. Flüssigkeit 30 Gramm) 12—24 Stunden lang und zwar unter häufigem Umschütteln. Man filtrirt dann, wäscht die Kohle zweimal mit Wasser aus, spült dieselbe später mit 90% Weingeist (120—130 CC.) vom Filter in eine Kochflasche, kocht mit diesem  $\frac{1}{2}$  Stunde lang unter Rückflusskühlung. Später filtrirt man kochend heiss, destillirt vom Filtrate den Weingeist ab, setzt zum wässrigen Rückstande Kalilauge bis zur alkalischen Reaction und schüttelt mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Strychnin so rein, dass man weiter darauf prüfen kann. Wenn ich zugebe, dass diese Methode bei der Untersuchung auf Strychnin recht befriedigende Resultate geben kann, so dürfte dieselbe doch für einen grossen Theil der sonstigen Alkaloide sich nicht so brauchbar gestalten. Auch kann immerhin nicht gelügnert werden, dass die Absorption des Strychnins eine mehr oder minder vollständige sein kann. Aus diesen Gründen möchte ich die Methode namentlich weniger Geübten nicht empfehlen.

§. 168. Hat man nach der einen oder andern Methode ein Alkaloid abgeschieden, so ist die nächste Frage, wie man dasselbe als Strychnin erkennen kann.

Das Strychnin krystallisirt auch aus der Lösung in Formen des rhombischen Systems. Es ist nach Pelletier<sup>4)</sup> in 6667 Th. kalten und 2500 kochenden Wassers löslich. In absolutem Alkohol fund Merck das Strychnin unlöslich; Weingeist von 0,936 sp. Gew. soll nach Merck in der Kälte 0,415%, Weingeist von 0,863 sp. Gew. nach Wittstein in der Kälte 0,833%, bei der Siedehitze 10% lösen; Weingeist von 0,815 sp. Gew. löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,936%. Käuflicher Aether löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,08%, in absolutem ist es fast unlöslich; Amylalkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,55%, Benzin 0,607% seines Gewichtes. Chloroform soll nach Schlimpert 14,3%, nach M. Pettenkofer 20% aufnehmen. Die Lösungen in Alkohol bläuen gerötheten Lackmus.

Aus seinen Lösungen in säurehaltigem Wasser wird das Alkaloid durch Ammoniak, durch Kalihydrat, Natron etc. gefällt und zwar krystallinisch. Setzt man zu stark saurer Lösung kohlensaure oder doppeltkohlensaure Alkalisalze, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag, in der Wärme fällt das Strychnin

<sup>1)</sup> Vergl. hierüber Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 5, p. 85.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 83, p. 39. Die zur Ausführung des Versuches nöthige Kohle stellt man sich aus Blut dar, welches man mit Kaliumcarbonat mischt, eintrocknet und bei möglichst niedriger Temperatur verkohlt. Man laugt später die gepulverte verkohlte Masse mit heissem Wasser, dann mit mässig concentrirter heisser Salzsäure und endlich wieder mit Wasser aus, trocknet und erhitzt die Masse endlich noch einmal im wohlverschlossenen Tiegel bis zu dunkler Rothgluth. Das Pulver muss heiss in gut verschliessbare Gläser gefüllt und gut verschlossen aufbewahrt werden.

<sup>3)</sup> Pharmaceutical Journ. and Trans. T. 16, p. 120 u. 160.

<sup>4)</sup> Es ist, wenn nicht Besonderes gesagt wird, hier und bei den folgenden Angaben immer von dem krystallisirten Strychnin die Rede, wie dasselbe gewöhnlich vorliegt.

aus. (Vergl. §. 167.) Die Salze des Strychnins sind farblos, wenn die Säure keine besondere Farbe bedingt. Das Nitrat ist in ca. 80 Theilen kaltem und 3 Theilen kochendem Wasser löslich, das Sulfat in ca. 50 Theilen, das Acetat noch leichter löslich.

Ueber die schon beschriebenen Reactionen mit den Gruppenreagentien sei hier noch Folgendes hinzugefügt. Kaliumquecksilberjodid fällt bei 1:8000. Der Niederschlag, welchen Platinchlorid in Strychninsalzlösungen bis 1:1000 hervorbringt, ist gelbweiss, in Wasser und Aether kaum, in kochendem Alkohol schwerlöslich. Die Verbindung fällt aus der erkalteten alkoholischen Lösung in Schuppen, deren Aussehen an krystallisirtes Zinnsulfid erinnert. Der Niederschlag des Goldchlorides ist ebenfalls in Wasser und Aether sehr schwer löslich, leicht löslich in Alkohol. In Wasserlösungen 1:10000 entsteht er noch. Er krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in gelborange Krystallen. Der grüngelbe krystallinische Niederschlag durch Pikrinsäure tritt noch bei Anwendung einer Lösung ein, die in einem Tropfen  $\frac{1}{20000}$  Gramm Strychnin enthält. Der Niederschlag mit Gerbsäure nach de Vrij und Burg bei  $\frac{1}{25000}$  Gramm.

Jod in Jodkalium zu einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von salzsaurem Strychnin gesetzt, präcipitirt kermesfarben. Der Niederschlag ist in kochendem Weingeist löslich, die Lösung liefert beim Erkalten rothbraune säulenförmige Krystalle, welche optisch doppelbrechend sind. Jod in Jodkalium soll noch 0,0000012 Gramm anzeigen. (Vergl. auch §. 159. 15.)

Eine Lösung von Strychnin in schwefelsäurehaltigem Wasser färbt sich, mit einer Lösung von Kaliumbichromat (1:200) versetzt, gelb, indem fast augenblicklich schöne goldgelbe Krystallgruppen abgeschieden werden, die aus feinen nadelförmigen Krystallen (nicht Säulen) bestehen. Sehr schön tritt die Reaction auch beim Befeuchten von etwas sublimirtem oder durch Verdunstung seiner Lösung abgeschiedenem Strychnin ein. Saures chromsaures Kali soll noch 0,00002 Grm. anzeigen. Die Krystalle lösen sich in concentrirter Schwefelsäure blau. (Vergl. auch §. 159. 18 g u. h.)

Es ist dies die wichtigste Reaction<sup>1)</sup>, die wir für Strychnin kennen. Die blaue Färbung tritt auch ein, wenn kalt bereitete Lösung in Schwefelsäure mit chromsaurem Kali zusammengebracht wird. Dieselbe geht bald in violett und kirschroth über und schwindet später. Hat man grössere Mengen des Alkaloides und steht nicht zu befürchten, dass die Schwefelsäure zu stark verdünnt werde, so kann man das chromsaure Kali in wässriger Lösung mit einem Glasstäbchen hinzubringen. Sind geringere Mengen zu diesem Versuche disponibel, so ist es immer vorzuziehen, ein kleines Bruchstück eines Krystalles

<sup>1)</sup> Ich will hier bemerken, dass ich gewöhnlich bei jedem Alkaloid zuerst die für dasselbe besonders charakteristischen Reactionen besprechen werde, die bei Aufsuchung desselben stets angestellt werden müssen. Ob ein Theil oder alle nach dieser Hauptreaction beschriebenen Versuche ausgeführt werden sollen, muss von der Menge des erhaltenen Alkaloides abhängig gemacht werden.

in die Lösung zu geben und von Zeit zu Zeit zu bewegen, wo dann blaue Streifen in der Flüssigkeit entstehen. Anstatt des letztgenannten Salzes kann man auch rothes Blutlaugensalz, Bleisuperoxyd<sup>1)</sup>, Mangansuperoxyd anwenden; auch Chlorsäure und Jodsäure, sowie deren Salze, ferner übermangansaures Kali lassen sich hierbei benutzen, haben aber kaum Vorzüge vor dem chromsauren Kali.<sup>2)</sup> Es ist am Besten, das freie Alkaloid oder Sulfat zu diesen Versuchen anzuwenden. Grössere Mengen von Salpetersäure und Salzsäure beeinträchtigen die Reaction. Vorzüglich schön beobachtet man die Reaction, wenn man den Alkaloidrückstand auf dem Uhrgläschen mit ganz verdünnter wässriger Lösung von zweifach chromsaurem Kali befeuchtet, nach einigen Minuten die Flüssigkeit wieder abtropfen lässt, resp. mit etwas Filtrirpapier aufsaugt und dann den Rückstand im Uhrschälchen mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst (Otto). Der letzteren ziehe ich das Trihydrat ( $\text{SO}_4\text{H}^2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) noch vor. Die Reaction verläuft mit ihr langsamer und fremde Stoffe, welche durch concentr. Schwefelsäure gefärbt werden, werden hier nicht mehr so störend. Flückiger rath eine Mischung von 1 Ctrg. Kaliumbichromat, 5 CC. Wasser und 8,15 CC. reinen Schwefelsäurehydrats anzuwenden. Das Reagens kann auch zu einer Zonenreaction verwendet werden, wenn man es mit einer wässrigen Strychninlösung schichtet (§. 172). Die Reaction mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat kann man auch mit phosphormolybdänsaurem Strychnin anstellen. Hat man Mangansuperoxyd benutzt, so sieht man allmählig eine dunkelzwiebelrothe Färbung eintreten, die bei langsamem Verdünnen mit 4—6 Vol. destillirten Wassers bleibt. Wird die Flüssigkeit mit Ammoniak fast neutralisirt, so tritt eine violettpurpurne Färbung hervor, um bei vollständigem Sättigen in Gelb überzugehen. Wird der Versuch mit Jodsäure angestellt, so sieht man sehr schnell rothe, später aber allmählig rothbraune Färbung eintreten, die lange Zeit beständig bleibt. Wird eine Auflösung von Strychnin in concentrirter Schwefelsäure in ein Platinschälchen gefüllt, welches man mit dem positiven Pol einer galvanischen Batterie verbindet, und ein Platindraht in die Säure gebracht, der als negativer Pol derselben Batterie dient, so entsteht nach Letheby purpurrothe Färbung. Vor Anwendung einer zu starken Batterie ist zu warnen. Nach de Vrij und Burg ist 0,000001 Grm. reines Strychnin hinreichend, um die charakteristische Färbung mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali zu erhalten (nach Jordan und Herapath 0,000012 Grm.). Erstere Zahl ist nach meinen Versuchen nicht zu niedrig.

Die genannten Oxydationsmittel sind durch ein von Sonnenschein<sup>3)</sup> empfohlenes Reagens, das Ceroxyd, vermehrt worden. Bringt man dasselbe in die Lösung des Strychnins mit concentrirter Schwefelsäure,

<sup>1)</sup> Wird diese Substanz angewendet, so ist es vorthellhaft, der Schwefelsäure etwa  $1\frac{1}{2}\%$  concentrirte Salpetersäure zuzusetzen.

<sup>2)</sup> Wenzell (Vjschr. f. pr. Pharm. Jahrg. 20, p. 281) hält das Kaliumhyper-manganat für empfindlicher.

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 3, p. 633.

so tritt die blaue Färbung wie beim Kaliumbichromat ein, dieselbe ist aber viel beständiger als bei letzterem Reagens; sie wandelt sich allmählig in kirschroth um und hält sich dann mehrere Tage unverändert. 0,000001 Gramm Strychnin liefern diese Reaction noch. — Das Gemenge von Schwefelsäure und Ceroxyd (resp. Oxyduloxyd) wird nach S. mit Brucin orange und später gelb, mit Morphin braunolivfarbig und dann braun, Narkotin braunkirschroth und schliesslich kirschroth, Kodein olivengrün und braun, Chinin blassgelb, Veratrin röthlichbraun, Atropin missfarben, gelblichbraun, Solanin gelb und bräunlich, Emetin braun, Colchicin grün, dann schmutzigbraun, Anilin allmählig von den Rändern aus blau. (Als ich Schwefelsäuretrihydrat und Ceroxyd auf Anilin wirken liess, wurde schon nach einigen Minuten das Gemisch violett und blieb so während mehrerer Stunden. Eine Mischung von 1 Theil  $\text{SO}^4\text{H}^2$  mit 8 Theilen Wasser nahm mit Anilin und Ceroxyd nur blassviolette Färbung an.) Coniin wurde hellgelb, Piperin dunkelbraun, fast schwarz gefärbt. Mit Cinchonin und Thein bleibt das Gemisch unverändert.

Ich habe auch mit Ceroxyd und Schwefelsäuretrihydrat die Strychninreaction erhalten, was ich für sehr beachtenswerth halte. Beim Curarin habe ich mit conc. Schwefelsäure und Ceroxyd die blaue Färbung nur sehr langsam und den Uebergang in Roth nicht eintreten sehen. Ebenso wenig wird Curarin durch Schwefelsäuretrihydrat und Kaliumbichromat gefärbt.

Auf die Reaction mit Vanadinschwefelsäure, welche bereits in §. 159 unter 18, f besprochen worden ist, muss hier gleichfalls noch ganz besonders hingewiesen werden. Die Farbenübergänge von blau zu blauviolett und roth erfolgen viel langsamer wie bei Schwefelsäure und Bichromat, und als ein weiterer Vortheil kann die Rothfärbung gelten, welche nach Ablassen der eigentlichen Farbenreaction durch Zusatz von Wasser erzielt werden kann. 0,001 Milligr. reines Strychnin geben mit dem aus Monohydrat der Schwefelsäure hergestellten Reagens die Blaufärbung etc. noch deutlich. Bei dem aus Leichentheilen etc. isolirten Strychnin erlangte von Rautenfeld dieselbe mitunter noch sicherer mit dem Reagens, welches mit Bihydrat angefertigt war.

Ueber die Möglichkeit einer Verwechslung mit Anilin ist in §. 269 nachzulesen. Sehr schlimm ist es, dass gewisse Derivate des Strychnins, z. B. Methyl- und Aethylstrychnin, die in der Wirkung mit der Muttersubstanz nicht übereinstimmen, die Hauptreaction derselben theilen. Man bedarf zur Unterscheidung des physiologischen Versuches.<sup>1)</sup> Nicht zu grosse Mengen von Stärkmehl oder Dextrin, ferner von Brechweinstein, Weinsäure, Weinstein<sup>2)</sup> etc. verdecken die

<sup>1)</sup> Beide Derivate gehen aus ammoniakalischer Solution noch schwerer in Petroleumäther über wie Strychnin. Im Verhalten gegen Benzin, Chloroform, Amylalkohol gleichen sie dem Strychnin.

<sup>2)</sup> Vergl. hierüber übrigens Brieger im Jahrbuch f. pr. Pharm. Bd. 20, p. 87, Erdmann u. Marchand im Journal f. p. Chem. Bd. 31, p. 374, Vogel in Buchner's

Reaction nicht. Dagegen soll Zucker dieselbe bald unsicher machen. Für uns haben diese Verhältnisse wenig Bedeutung, da, wenn wir das Alkaloid nach dem Stas'schen, Erdmann-Uslar'schen, nach meinem Verfahren etc. abgeschieden haben, alle solche Stoffe entfernt worden sind und wir, wo z. B. Pulver, Medicamente etc. vorlägen, in denen diese Stoffe vorhanden wären, nach den mitgetheilten Methoden leicht das Strychnin isoliren können.

In Gemischen mit Santonin lässt sich das Strychnin leicht nachweisen, selbst dort, wo auf 1 Theil des letzteren 30 Theile des ersteren vorhanden sind. 1 Centigramm eines solchen Gemisches, in dem also 0,00032 Gramm Strychnin vorhanden waren, gab mir (a. a. O.) noch vollkommen genügende Reactionen. Uebrigens muss bei Befolgung der vorhergenannten Methode das Santonin, welches etwa in einer Leiche neben Strychnin vorhanden wäre, schon abgeschieden sein.

Wichtiger schon wäre der Fall, wo andere Alkaloide mit dem Strychnin gemeinsam abgeschieden wären. Es ist hier zunächst vorzugsweise das Vorkommen von Brucin neben Strychnin ins Auge zu fassen, wie dasselbe beobachtet werden muss, wenn eine Vergiftung mit einer beide Alkaloide enthaltenden Droge ausgeführt worden. Nicht läugnen kann man, dass sehr grosse Mengen von Brucin die Reaction kleiner Mengen Strychnin unendlich machen können. Indessen ist doch zuzugeben, dass Gemische der Alkaloide, wie man sie aus den *nucis vomicae*, den Ignatiusbohnen und den pharm. Präparaten dieser Drogen abscheidet, nicht soviel Brucin enthalten, dass dieses Störungen veranlassen könnte. Höchstens fällt die Färbung mit Schwefelsäure und doppelt chromsaurem Kali sogleich etwas mehr röthlich aus. Wir haben schon gesehen, wie man, wenn einmal grosse Mengen von Brucin mit kleinen Strychninmengen gemeinschaftlich abgeschieden werden, beide trennen kann. (Vgl. §. 159, aber auch später §. 173 und 175.)

Auch in Gemengen mit Chinin und Cinchonin wird die Reaction des Strychnins nicht gestört, falls nicht unverhältnissmässig grosse Mengen jener Alkaloide vorhanden sind.<sup>1)</sup> Bei Versuchen, die Herr G. P. Masing unternahm, konnten noch deutlich 0,000025 Grm. schwefelsaures Strychnin in der 20fachen Menge schwefelsauren Chinins erkannt werden und in einem Gemenge mit dem 33fachen Gewichte Caffein konnte eine geringe aber deutliche Strychninreaction noch bei 0,00004 Gramm Strychninsulfat wahrgenommen werden. Ueber Nachweis des Strychnins neben Emetin siehe §. 202. Auch Veratrin beeinträchtigt diese Reaction des Strychnins nicht, besonders wenn man sie mit Schwefelsäuretrihydrat ausführt.

Repert. Bd. 2, p. 560. Gorup Besanez im Handwörterbuch f. die Chem. (2) Bd. 1, p. 468 u. Hagen in den Annal. f. Chem. u. Pharm. Bd. 103, p. 159.

<sup>1)</sup> Vogel a. a. O. Brieger a. a. O. Letzterer spricht von Störungen, Ersterer will dieselben dadurch vermeiden, dass er zuerst die Alkaloide in Schwefelsäure völlig löst, was immer zu empfehlen ist.

Ganz besonders beachtenswerth ist das gemeinschaftliche Vorkommen von Morphin und Strychnin, namentlich da ersteres als Antidot bei Strychninvergiftungen angewendet wird. Wenn Worsley<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass die Strychninreaction durch Morphin beeinträchtigt werde, so hat doch andererseits Reese<sup>2)</sup> dargethan, dass eine wirklich empfindliche Störung erst bei grösserem Gehalt an Morphin eintritt. Reese konnte in einem Gemische von 1 Theil Strychnin mit 1 Theil Morphin noch  $\frac{1}{50000}$  Gramm; bei Mischungen von 1:2 —  $\frac{1}{30000}$  Gr.; von 1:3 —  $\frac{1}{15000}$  Gr.; von 1:4 —  $\frac{1}{10000}$  Gr.; 1:5 —  $\frac{1}{8000}$  Gr.; 1:10 —  $\frac{1}{1000}$  Gr.; 1:20 —  $\frac{1}{500}$  Gr. nachweisen. Diese Zahlen lassen die Empfindlichkeit noch zu gering erscheinen. In einem Gemische von 1:10 der schwefelsauren Alkaloide konnte Herr G. P. Masing noch von  $\frac{1}{5000}$  (0,0002) Gramm schwefelsauren Strychnins die Reaction erlangen. Auch diese beiden Alkaloide sind, wie ich gezeigt habe, leicht von einander zu trennen (wenigstens so weit, dass das eine nicht mehr die Reactionen des andern stört).

Die beschriebene Reaction des Strychnins auf conc. (nicht Trihydrat, siehe Oben) Schwefelsäure und chromsaures Kali etc. giebt ausser ihm auch das Curarin. Indessen muss doch zugestanden werden, dass Unterschiede in dem Verhalten beider vorkommen, die kaum zu übersehen sind. Vor Allen ist die weit grössere Beständigkeit der Curarinfärbungen beachtenswerth. Der Uebergang der blauvioletten in die rothe Färbung erfolgt in der mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali behandelten Curarinlösung weit langsamer und die rothe bleibt innerhalb einiger Stunden, ja mitunter sogar einiger Tage beständig. Ausserdem wird Curarin durch Schwefelsäure allein roth gefärbt und endlich wird Curarin weder bei Benutzung der Stas'schen, Erdmann-Uslar'schen, noch meiner Abscheidungsmethode mit dem Strychnin erhalten. Ueber ein strychninartiges Ptomain siehe §. 163.

§. 169. Aber es liegt uns im Gelsemin ein Alkaloid vor, welches mit der von Nordamerika aus empfohlenen Wurzel des Gelsemium sempervirens jetzt häufiger als Medicament angewendet wird und mit welchem bereits mehrmals Vergiftungen beobachtet worden sind, deren Nachweis z. Th. auf ähnlichen Methoden und Reactionen beruht wie der des Strychnins. Auch das Gelsemin kann durch Petroläther, Benzin und Chloroform aus ammoniakalischer Lösung ausgeschüttelt werden und dasselbe verhält sich gegen Schwefelsäure und Kaliumbichromat (resp. Ceroxyd) dem Strychnin so ähnlich, dass man den Nachweis des letzteren bei gerichtl. chem. Analysen nicht als gelungen bezeichnen könnte, wenn man ihn allein auf diese Art der Isolirung und diese Reactionen basiren wollte. Aus diesem Grunde

<sup>1)</sup> Canstatt's Jahresbericht f. Pharm. Bd. 20, p. 145 u. Bd. 21, p. 151.

<sup>2)</sup> Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 1, p. 277. Vergl. auch Архивъ судебных мед. Jahrg. 1.

liess ich durch Dr. E. Schwarz<sup>1)</sup> die Unterscheidung der Gelsemin- und Strychninvergiftung zum Gegenstand einer Untersuchung machen, welche folgende Resultate ergab:

1. Gelsemin wird, wie Strychnin, aus sauren Lösungen durch Petroläther, Benzin und Chloroform nicht, wohl aber aus ammoniakalisch gemachten Lösungen durch diese Flüssigkeiten ausgeschüttelt.

2. Das in Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Gelsemin, welches bisher beim Ausschütteln noch nicht krystallinisch erhalten wurde, löst sich in conc. Schwefelsäure gelb- bis braunroth (Strychnin farblos). Es färbt sich nach Mischung mit dicker Zuckerlösung und Schwefelsäure roth (Strychnin nicht), beim Erwärmen mit Perchlorsäure gelb (Strychnin rothbraun), es trübt sich aber mit Chlorwasser (noch bei 1000facher Verdünnung) wie Strychnin.

3. Gelsemin färbt sich, nachdem es völlig in conc. Schwefelsäure gelöst worden, mit Kaliumbichromat kirschroth bis violett (Strychnin erst blau, dann violett und roth), mit Ceroxyd rosakirschroth (Strychnin wie mit Chromat). Befuchtet man aber das auf dem Uhrgläschen fest haftende Gelsemin nur mit Schwefelsäure, so reagirt es gegen Bichromat und Ceroxyd wie Strychnin. Lässt man Schwefelsäuretrihydrat und Bichromat auf Gelsemin wirken, so wird die Mischung grün bis blaugrün (Strychnin hellroth). Aehnlich wirken Schwefelsäuretrihydrat in Combination mit Ceroxyd oder Mangan- oder Bleisuperoxyd. Siehe auch §. 173. Vanadinschwefelsäure färbt purpurn bis rothviolett.

4. Bei Fröschen lähmt Gelsemin zuerst die centralen sensiblen und dann die motorischen Ganglien, ohne Tetanus zu erzeugen; bei Warmblütern ist die Reihenfolge der Symptome umgekehrt. 0,5 Milligr. bewirken bereits bei *rana temporaria* in  $1\frac{1}{2}$  Stunden Respirationslähmung, aber 1 Milligr. noch keine Herzlähmung.

5. Mit den gewöhnlichen Fällungsmitteln wird Gelsemin noch bei grosser Verdünnung präcipitirt. Jod, Brom, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure, Kaliumquecksilber- und Kaliumwismuthjodid geben noch mit Lösungen von 0,00025 Grm. in 1 CC. saurem Wasser Niederschläge, die meisten übrigen Fällungsmittel bei 0,0005 Grm. in 1 CC., Gold-, Quecksilberchlorid und Pikrinsäure bei 0,001 Grm. in 1 CC. Gelsemin scheidet aus Mischungen von Ferricyankalium und Eisenchlorid Berlinerblau ab.

6. Bei Vergiftungen mit Gelseminwurzeln oder deren Präparaten beachte man, dass diese die dem Aesculin fast in allen Eigenschaften gleiche Gelseminsäure enthalten, welche aus saurer Lösung leicht in Chloroform übergeht und an der starken Fluorescenz in Blau ihrer mit wenig Kali versetzten Wasserlösung (bei Gegenwart von etwas Aesculetin wird die Lösung mit Alkali zugleich gelb), an der Grünfärbung ihrer Wasserlösung nach Zusatz von Eisenchlorid,

<sup>1)</sup> „Der forens. chem. Nachw. des Gelsemins“. Diss. Dorpat 1882. Vergl. auch Dragendorff Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1882.

der Rothfärbung mit Chlorwasser und der Rothfärbung nach Behandlung der Lösung in Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. mit übersch. Kalilösung erkannt wird. Gelseminsäure, welche auch in der rothen Manaca vorkommt, passirt unverändert den Körper von Fröschen, ebenso wie das bei Aesculin der Fall ist.

Bei Thieren, welche mit Gelsemium sempervirens vergiftet waren, wurde im Harn Gelseminsäure und einige Male Gelsemin, mitunter aber auch ein anderer alkaloidischer Körper — vielleicht ein Zeretzungsproduct des Gelsemins — aufgefunden. Im Erbrochenen, Magen- und Darminhalte wurden meistens grössere Mengen des Gelsemins und der Gelseminsäure nachgewiesen, im Blute, in der Leber und anderen Organen mitunter nur Spuren des Gelsemins. Die Gelseminsäure scheint, ebenso wie das Aesculin, bei Katzen und Fröschen nicht giftig zu wirken.

Ueber die Quebracho- und Pereiroalkaloide, welche gleichfalls eine Verwechslung mit den Strychnosalkaloiden erfahren können, soll nach Besprechung des Brucins die Rede sein.<sup>1)</sup>

§. 170. Mit einer Lösung von Strychnin in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser kann man ferner folgende Reactionen anstellen:

1. Ein Theil, der höchstens 1:250 verdünnt werden darf, wird mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz grünlich-gelb krystallinisch gefällt. Gelbes Blutlaugensalz fällt aus Lösungen 1:1000 fast farblose vierseitige Prismen, die auch in saurem Wasser schwerlöslich und zur Trennung von Strychnin und Brucin verwendet sind.

2. Mit überchlorsaurem Kali giebt die Lösung weissen krystallinischen Niederschlag, der aber bei Verdünnungen 1:100 nicht mehr erkannt wird.

3. Mit wässriger Ueberjodsäure erwärmt, wird sie weinroth und liefert beim Verdunsten röthliche Krystallnadeln.

4. Sublimat (am Besten mit etwas Chlornatrium versetzt), auch Cyanquecksilber fallen aus Lösungen bis 1:500 weissen krystallinischen Niederschlag. Setzt man zu einer unter dem Mikroskop befindlichen Probe dieser mit Sublimat erhaltenen Krystalle etwas zweifach chromsaures Kali, so werden sie schön hochgelb (der Morphin-niederschlag bleibt weiss).

5. Rhodankalium giebt ebenfalls weissen, krystallinisch werdenden Niederschlag, der noch bei Anwendung von 0,00002 Gramm eintritt.

6. Nitroprussidnatrium (1:6 gelöst) giebt lichtbraunen krystallinischen Niederschlag (nach Helwig bei Verdünnungen bis 1:5000).

7. Eisenchlorid liefert braungelben krystallinischen Niederschlag, wenig charakteristisch und selbst aus Lösungen 1:100 noch nicht zu erlangen.

8. Iridkaliumchlorid (frisch bereitete Lösung) fällt dunkelbraun,

<sup>1)</sup> Ueber die Reaction des Hydrastins gegen Schwefelsäure und Oxydationsmittel vergl. §. 199 und Lyons im Western Druggist. Jg. 1886, p. 73.

der Niederschlag verschwindet beim Schütteln, nach einiger Zeit scheidet sich schön krystallinischer Niederschlag ab, aber höchstens aus Lösungen 1:500.

9. Iridiumsqueichlorid-Chlorammonium giebt weissen, beim Kochen löslichen Niederschlag.

10. Rhodiumsqueichlorid-Chlorkalium weissen, beim Kochen löslichen, beim Erkalten wiederkehrenden Niederschlag.

11. Ueberschüssiges Chlorwasser fällt Strychnin weiss. Der Niederschlag entsteht noch bei Anwendung von 0,000002 Gramm.

12. Bloxam lässt Strychnin in einigen Tropfen Salpetersäure lösen und mässig erwärmen, darauf eine geringe Menge Kaliumchlorat zusetzen. Strychnin soll schöne scharlachrothe Färbung erzeugen. Zusatz von 1--2 Tropfen Ammoniak soll bräunliches Präcipitat bilden, welches nach dem Austrocknen und Wiederdösen in Wasser grüne Lösung giebt, mit Kalilauge orange, mit Salpetersäure wieder grün wird.<sup>1)</sup>

13. Bromwasser fällt Strychnin bekanntlich, wenn es in grösserer Menge angewendet wurde, gelb; setzt man es nach Bloxam zu Strychninlösungen tropfenweise hinzu und erwärmt jedesmal, so entsteht violette Färbung. Brucin wird mit wenig Bromwasser schon in der Kälte violett gefärbt, mit mehr gelb gefällt.

An die Stelle dieser Reaction liess Bloxam später seine „Euchlorinreaction“ treten. Schwache Lösung von Kaliumchromat soll mit soviel conc. Salzsäure versetzt werden, dass sie hellgelb wird, dann noch mit Wasser bis zu blassgelber Färbung verdünnt werden. Bei successivem Zusatz und jedesmaligen Erhitzen soll Strychnin schön rothe Färbung geben, die durch Ueberschuss gebleicht, durch Erwärmen wieder hergestellt wird. Ammoniakzusatz soll gelb machen. Brucin wird mit dem Reagens schon in der Kälte violett, bei Ueberschuss gebleicht, dann in der Wärme wieder violett, mit Ammoniak grün. Ueber das Verhalten von Narkotin, Chinin und Morphin gegen dieses Reagens vergl. Chem. News Jg. 1887.

Nicht unterlassen sollte man, wo man Strychnin aufgefunden hat, eine kleine Menge desselben zu einem physiologischen Versuche an einem Frosche zu opfern. Es bedarf nach Pickford<sup>2)</sup> nur der subcutanen Application von 0,00006 Gramm, um heftige tetanische Krämpfe hervorzurufen. Eine solche Controlle darf nie unterbleiben, wenn irgendwie die Vermuthung vorhanden, dass etwa Methyl- oder Aethylstrychnin, Gelsemin, Quebrachin oder Geissospermin vorliegen

<sup>1)</sup> Brucin, welches mit Salpetersäure allein sich roth löst, wird nach Bloxam beim Erwärmen gelb. bleibt so auch mit Kaliumchlorat, nach dem Austrocknen mit Ammoniak grün. Ueber die Reactionen einiger anderer Alkaloide vergl. Chem. News Jg. 1887.

<sup>2)</sup> Siehe auch Falk in Vjschr. f. ger. Med. Jahrg. 1874 und Rautenfeld, welcher nachwies, dass die *Rana esculenta* und *temporaria* sehr ungleiche Widerstandsfähigkeit gegen Strychnin besitzen. Wo es irgend möglich, sollte man phys. Versuche zum Nachweis des Strychnins stets mit *R. esculenta* machen.

könnten.<sup>1)</sup> Auf die Pupille eines höher organisirten Thieres gebracht, wirkt weder Strychnin noch Brucin erweiternd, dagegen sieht man bei innerlicher Anwendung des Strychnins Dilatation der Pupille eintreten.

171. Das Strychnin ist ein der am meisten widerstandsfähigen Alkaloide, die wir kennen. Mit Zuckerlösung gemischt, der alkoholischen Gährung unterworfen, wird es nicht zersetzt. Macadam<sup>2)</sup> will es aus den Ueberbleibseln vergifteter Thiere noch nach 3 Jahren abgeschieden haben. Auch Cloëtta, ferner Erdmann und Uslar, Riecker, Heintz, Wolff haben sich, ebenso wie ich, von der grossen Beständigkeit dieses Alkaloides überzeugt. (Vergl. auch meine Notiz im Arch. f. pathol. Anatomie, Jg. 1879.)

Sollte es einmal gelingen, aus einem Untersuchungsobjecte eines der gewöhnlicheren Salze (Acetat, Nitrat, Sulfat) des Strychnins abzuscheiden, so ist für diese beachtenswerth, dass sie leichter löslich in Wasser als das reine Alkaloid, dass sie im Uebrigen aber die genannten Reactionen des Alkaloides zeigen, und dass ausserdem natürlich nach den Erkennungszeichen für die vorhandene Säure gesucht werden muss.

§. 172. Das Brucin (Caniramin) kann ebenso wie das Strychnin mittelst der von Stas, von Erdmann-Uslar, von Husemann und der von mir gegebenen Methoden (mittelst Petroleumäther<sup>3)</sup>, Chloroform und Benzin) abgetrennt werden. Es unterscheidet sich von Strychnin durch folgende Eigenthümlichkeiten.

Es krystallisirt bei Gegenwart von Wasser in schiefen vierseitigen Säulen mit 18,5% Krystallwasser, beim Aufbewahren an trockner Luft verwitternd. Wasserhaltige Krystalle schmelzen etwas über 100° zu farbloser Masse, die beim Erkalten amorph bleibt. Aus Benzin scheidet sich beim Verdunsten das Brucin meistens amorph ab. Ebenso aus absolutem Alkohol und Amylalkohol. Beim Verdunsten einer Lösung in Chloroform wird Brucin krystallinisch erhalten. Vorsichtig erhitzt, sublimirt es (vergl. §. 159). Das gewöhnliche Brucin (verwittert), ist in 850 Theilen kalten und 500 Theilen kochenden Wassers löslich (Pelletier und Caventou-Abl fanden es in 768 Theilen Wasser von 18,75° löslich). Das wasserhelle krystallisirte Alkaloid ist nach Duflos in 320 kaltem und 150 Theilen kochendem Wasser löslich. Sowohl absoluter Alkohol als Weingeist von 0,936 sp. Gew. lösen nach Merck Brucin leicht<sup>4)</sup>; (absoluter Aether nimmt nach Merck nicht auf; Benzin löst nach meinen Erfahrungen 1,66%, Chloroform nach M. Pettenkofer 56% (nach Schlimpert 14,44%), Amylalkohol löst ebenfalls leicht<sup>5)</sup>, Petroleumäther schwer.

<sup>1)</sup> Ueber die physiologische Wirkung des Methylstrychnins ist einzusehen Schroff im Wochenblatt der Wiener Aerzte. Jahrg. 1867 und Brown und Fraser im Journ. f. Anat. u. Phys. II (1868), p. 284. Ibid. über Methylderivate des Brucins, Morphins, Kodeins, Nicotins. Vergl. auch Compt. rend. 1868 und Faure „Pharmacolog. Studien über schwefelsaures Methylstrychnin“. Dissert. Dorpat 1880.

<sup>2)</sup> A. a. O.

<sup>3)</sup> Petroleumäther löst schwer, mitunter, wenn nur Spuren vorhanden, versagt er den Dienst. Deshalb ist Benzin vorzuziehen.

<sup>4)</sup> Cap und Garrot sagen, dass Weingeist (Stärke nicht angegeben) 66% aufnehme.

<sup>5)</sup> Löslichkeitsverhältnisse gegenüber anderen Flüssigkeiten siehe Gmelin, Handb. d. Chem. Bd. 4. Abth. II, p. 1973.

Aus den meist leichtlöslichen Salzen machen Kali- und Natronhydrat, kohlen-saures Kali und Natron, Magnesia, Ammoniak, auch Morphin und Strychnin das Brucin wieder frei. Aus concentrirter Lösung scheidet es sich anfangs meistens amorph ab, wird aber bald krystallinisch. Das Ammoniak zeigt hiebei ein eigenthümliches Verhalten, welches zu widersprechenden Angaben über die Löslichkeit des Brucins in Ammoniakflüssigkeit Anlass gegeben. Wird zu concentrirter Lösung eines Brucinsalzes gerade so viel Ammoniak gegeben, dass die Säure durch dieses gesättigt wird, so scheidet sich Brucin ungelöst ab. Setzt man zu kalter Brucinlösung Ueberschuss von Ammoniak, so erfolgt oft kein Niederschlag, weil Brucin unter diesen Umständen in Ammoniak gelöst wird. Erhitzt man letztere Lösung längere Zeit, so scheidet sich allmählig Brucin in öligen Tropfen ab, die bald krystallinisch werden. Lässt man die ammoniakalische Brucinlösung längere Zeit stehen, so dass das überschüssige Ammoniak abdunsten kann, so erfolgt Abscheidung von krystallinischem Brucin. — Setzt man zu kalter stark saurer Brucinlösung saures kohlen-saures Natron bis zur alkalischen Reaction, so wird das Brucin, ebenso wie Strychnin, durch die Kohlensäure in Lösung erhalten. In der Wärme scheidet die Lösung allmählig Brucin in perlgänzenden Krystallen ab.

Das Verhalten des Brucins gegen die Gruppenreagentien ist bereits besprochen. Ich will hier namentlich noch einmal auf die Reactionen gegen Salpetersäure und salpetersäurehaltige Schwefelsäure zurückkommen, die die besten sind, welche wir für das Alkaloid haben. Es verdient besonders betont zu werden, dass die schöne rothe Farbe nur mit Schwefelsäure gewonnen werden kann, welche etwas Salpetersäure enthält. Eine Verwechslung mit Veratrin und Salicin ist deshalb nicht gut möglich. (Vergl. §. 194 Anmerkung und §. 222.) Am Besten gelingt die Reaction, wenn man in Schwefelsäuretrihydrat löst und dann etwas Salpeter zusetzt. Bei Anwendung von 0,0001 Gramm Brucin in 0,25—0,5 CC. Schwefelsäure erkennt man die Färbung noch sehr gut — Gegenwart von Caffein stört nicht. Gemenge von 0,01 Milligr. Brucin mit 0,1 Milligr. Caffein geben die Brucinfärbung zufriedenstellend, aber der Caffeinnachweis durch Chlorwasser und Ammoniak ist in Gemengen von 0,1 Milligr. Caffein mit ebensoviel Brucin gestört. Anstatt des Gemisches von Salpetersäure mit Schwefelsäure kann man auch auf die Lösung des Brucins in reiner Schwefelsäure etwas Bromwasser wirken lassen. Die rothe Färbung, die man durch Salpetersäure allein (am Besten von 1,13 bis höchstens 1,3 sp. Gew.) erhält, geht in kurzer Zeit in orange über und wird später gelb. Zinnchlorür, auch Schwefelammonium und Schwefelnatrium machen die gelb-gewordene Flüssigkeit (mit Salpetersäure) prachtvoll roth-violett. Hat man recht wenig Säure genommen, so kann man noch von 0,1 Milligr. Brucin die Reaction erlangen. Wenn Stanisl. Cotton gesehen, dass die Violettfärbung später in Grün übergeht, so tritt das erst ein, wenn die Salpetersäure völlig gesättigt und überschüssiges Schwefelmetall im Gemische vorhanden ist. Cotton's Modification ist bei Quantitäten unter 0,25 Milligr. Brucin nicht mehr brauchbar, weil der sich ausscheidende Schwefel Eintritt schwacher Färbungen verdeckt. Am schönsten erhielt ich die Reaction, wenn ich Brucin in wenig Salpetersäure von 1,13 sp. Gew. löste, nach Verblässen der Rothfärbung einmal aufkochte, dann wieder abkühlen liess und nun

Zinnchlorür zugeb. Die schön violette Mischung wurde auf Zusatz von Natronlauge mitunter königsblau, meistens aber tief chromgrün. Die gelbgewordene Lösung von Brucin im Erdmann'schen Alkaloidreagens wird auf Zusatz eines Stückchens Mangansuperoxyd vorübergehend wieder roth, dann quittengelb, durch Bleisuperoxyd wird sie nicht verändert, chromsaures Kali färbt dieselbe dunkelgrün; Ammoniak, nachdem mit 4 Vol. Wasser verdünnt war, bis zur neutralen Reaction zugesetzt, färbt goldgelb.

Die Reaction mit Schwefelsäure und Salpetersäure kann auch in wässriger Lösung des Brucins vorgenommen werden. Man versetzt dieselbe mit wenigen Tropfen Salpetersäure, bringt in ein Spitzglas oder Reagensglas und lässt in dasselbe concentrirte Schwefelsäure so laufen, dass sich die Säure in Form einer untern Schicht ablagert. An der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten entsteht sofort eine schön rothe Zone, die bald in Orange und Gelb übergeht, jedoch wieder hervorgerufen werden kann, wenn man durch vorsichtiges Bewegen des Glases eine neue Berührungsfläche schafft. Bei Anwendung von  $\frac{1}{50}$  Milligr. Brucin erkennt man die Färbung noch.

Ich habe früher bereits angedeutet, dass miteinander abgeschiedenes Strychnin und Brucin in ein und demselben Verdunstungsrückstände dargethan werden können. Man behandelt zu diesem Zweck den letzteren mit Schwefelsäuretrihydrat und Salpeter. Nachdem man den Eintritt der rothen Färbung und ihren Uebergang in Gelb wahrgenommen, fügt man Kaliumbichromat oder Ceroxyd hinzu, die nun die blaue, violette und rothe Färbung des Strychnins ganz deutlich erkennen lassen. In Gemengen von 0,02 Milligr. und 0,01 Milligr. Brucin mit je 0,1 Milligr. Strychnin war die Brucinfärbung und in Gemischen von je 0,1 Milligr. Brucin mit 0,02 Milligr. und 0,01 Milligr. Strychnin die des Strychnins noch sehr befriedigend zu erkennen. Versetzt man nach Hager eine Brucinlösung mit verdünnter Schwefelsäure und gepulvertem Braunstein, so tritt nach mehrstündigem Stehen gelb- bis blutrothe Färbung ein. In der filtrirten Lösung bewirkt Pikrinsäure, aber nicht Kaliumbichromat amorphem Niederschlag. Kocht man dieselbe mit concentrirter Salpetersäure und fügt nach dem Erkalten Zinnchlorür hinzu, so beobachtet man die violette Farbenreaction. Ich habe eine schöne Rothfärbung in Lösungen von Brucin in verd. Schwefelsäure (1:8) beobachtet, wenn ich diese mit einer Spur Kaliumbichromat mischte. Die in §. 168 erwähnte Flückiger'sche Mischung mit Kaliumbichromat giebt, wenn man Wasserlösungen von Brucin mit derselben schichtet, eine schöne rothe Zonenreaction. Gleiche Theile von Brucin und Strychnin liefern nach Flückiger nur die Reaction des Brucins, hat man aber aus der Mischung durch Chlorwasser (rothe Lösung) das Brucin ausgewaschen, so giebt der Rückstand mit dem Chromatreagens die Strychninreaction.

Erhitzt man nach Flückiger Brucinlösung mit einer Quecksilberoxydulnitratsolution, welche etwas freie Salpetersäure enthält (nicht soviel, dass schon in der Kälte Rothfärbung eintritt, so wird die

Flüssigkeit schön carminroth gefärbt und kann so längere Zeit aufbewahrt werden.

Wird eine Lösung von Brucin in concentrirter Schwefelsäure mit etwas übermangansaurem Kali versetzt, so wird sie ebenfalls roth, dann orange, endlich gelb.

Auch an das Verhalten des Brucins gegen Phosphorantimonsäure will ich hier noch einmal erinnern. Sicher wirkt bei dieser Reaction das Chlor oder überschüssige Antimonsuperchlorid mit, welches in dem nach Vorschrift bereiteten Reagens vorhanden ist.

An diese Reaction schliesst sich diejenige des Chlors selbst an. Leitet man in eine Lösung von salzsaurem Brucin Chlorgas, so färbt sich die Flüssigkeit prachtvoll rosen- bis blutroth. Ein Niederschlag entsteht dabei nicht. Strychninlösung zeigt unter solchen Umständen keine Farbenveränderung, scheidet aber sofort weissen Schaum von Chlorstrychnin ab. Giesst man zu concentrirter Brucinsalzlösung concentrirtes Chlorwasser, so färbt dies hellroth. Ammoniak verwandelt die Färbung in Gelb. (Vergl. auch §. 170. 12 ff.)

Grosses Gewicht legt Helwig auf die Reaction der Chromsäure (des sauren chromsauren Kali) gegen Brucin. Bringt man eine Probe des aus Alkohol, Benzin oder Amylalkohol durch Verdunsten abgetrennten amorphen (oder des sublimirten) Brucins in eine verdünnte Chromsäurelösung, so sieht man (unter dem Mikroskop) bald prachtvoll hochgelbe säulenförmige Krystalle entstehen, die oft sternförmig übereinander gelagert sind und durch die ausgesprochene Säulenform von den unter gleichen Umständen aus Strychnin entstandenen Krystallen abweichen. Die Krystalle bieten im polarisirten Lichte einen prachtvollen Anblick dar.

Erwärmt man Brucin mit Perchlorsäure, so färbt sich, wie Fraude nachgewiesen, die Lösung schön roth (Strychnin madeirafarben). Eine ähnliche Färbung beobachtet man beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1:8) und geringen Mengen Kaliumchlorat. In dieser Reaction kommt aber Brucin mit dem *Aspidospermin* überein, wie es andererseits mit dem *Pereirin* der *Geissospermum*rinden eine Anzahl von Reactionen theilt. Da nun *Pereirin* in letzteren Rinden und *Aspidospermin* in den *Quebrachorinden* noch von den Alkaloiden *Geissospermin* und *Quebrachin* begleitet werden, so war es nothwendig, über die Unterschiede der Strychnos-, der Quebracho- und *Pereiroalkaloide* genauere Untersuchungen anzustellen.

Letztere hat auf meinen Vorschlag Herr Dr. Czerniewsky ausgeführt.<sup>1)</sup>

§. 173. Derselbe und Schwarz zeigten, dass das *Quebrachin*, welches nach Hesse in Aether und kaltem Alkohol schwer löslich, in heissem Alkohol leicht löslich ist, von conc. Schwefelsäure mit brauner Farbe gelöst, mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd, desgl. Schwefelsäure

<sup>1)</sup> „Der forens. chem. Nachweis der Quebracho- und *Pereiroalkaloide*“. Diss. Dorpat 1882. Vergl. auch Dragendorff in d. Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1882.

und Bichromat, sowie mit Fröhde's Reagens blau gefärbt wird und in der Bichromatreaction sich zunächst nur dadurch vom Strychnin unterscheidet, dass die Farbenübergänge einander etwas langsamer beim Quebrachin folgen. Insofern differirt Quebrachin aber vom Strychnin, als bei jenem die Chromatreaction mit Schwefelsäuretrihydrat nicht mehr eintritt. Auch die Reaction mit Gelsemin und Mangansuperoxyd, welche bei Anwendung von Monohydrat schöner als mit Chromat ausfällt, gelingt mit Trihydrat nicht mehr (Untersch. von Strychnin und Gelsemin), und auch die Färbungen mit Ceroxyd sind beim Quebrachin minder intensiv. Salpeter färbt die Lösung des Quebrachins in conc. Schwefelsäure blau, Zucker färbt sie roth (Strychnin bleibt in beiden Fällen farblos). Die wichtige Unterscheidung des Quebrachins und Strychnins mit Fröhde's Reagens gelingt noch mit 0,0003 Grm. Ebensoviel Quebrachin in 1 CC. saurem Wasser gelöst, giebt noch eben die in §. 159. 10 erwähnte Rothfärbung mit Goldchlorid, welche gleichfalls für die Unterscheidung vom Strychnin sehr wichtig ist. Vanadinschwefelsäure löst Quebrachin violett, dann braun, Wasserzusatz macht nicht roth.

Bei Fröschen bewirkt Quebrachin (0,0005 Grm.) Lähmung der willkürlichen Muskeln, Verlangsamung resp. Sistirung der Respiration. Man wird also, wo das Resultat der chemischen Untersuchung durch physiologische Experimente unterstützt werden soll, auf die Parese der Extremitäten, Beeinflussung der Respiration und Brechbewegungen, namentlich aber auf das Fehlen der für Strychnin charakteristischen Krämpfe zu achten haben.

Wichtig ist, dass das Quebrachin schon aus sauren wässrigen Lösungen durch Chloroform, spurweise mitunter schon durch Benzin ausgeschüttelt werden kann; in ammoniakalischer Lösung verhält es sich allerdings dem Petroläther, Benzin, Chloroform gegenüber dem Strychnin ähnlich.

Versuche an Thieren ergaben, dass Quebrachin wenigstens z. Th. den Körper unzersetzt passirt und theils mit dem Harn, theils mit den Faeces den ersteren verlässt. Nach Einführung per os wird es ausserdem vorzugsweise im Erbrochenen, Magen- und Darminhalte, Leber und im Blute aufzusuchen sein. Es scheint langsam vom Darm aus resorbirt oder rasch aus dem Blute wieder abgeschieden zu werden.

Das Aspidospermin, welches nach Fraude und Hesse in farblosen Krystallen erhalten werden kann, in ca. 6000 Th. Wasser von 14° in 48 Th. 90proc. Alkohol und 106 Th. absol. Aether löslich ist, und die schon in §. 172 erwähnte Reaction mit Perchlorsäure (von 1,13 sp. Gew.), desgl. die in §. 159. 9 besprochene Reaction mit Platinchlorid giebt, wird nach Czerniewski mit verdünnter Schwefelsäure (1:8) und Kaliumchlorat derart nachgewiesen, dass man bei möglichst geringem Zusatz des letzteren nur bis zum ersten Eintritt der Rothfärbung erwärmt, dann aber kalt stehen lässt. So erhielt Czerniewski die charakteristische rothe Färbung noch mit 0,0002 Grm. Ueber die Spectra der durch Perchlorsäure gefärbten Lösungen des

Aspidospermins, Brucins, Strychnins vergl. Fraude in den Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1879 p. 1558. — Ueberschichtet man conc. Schwefelsäure mit Lösungen von Aspidospermin in verdünnter Schwefelsäure (1:8), so tritt nach Schwarz nach Zusatz weniger Körnchen Kaliumchlorat eine röthliche Grenzzone ein, die man auch bei Brucin und Gelsemin beobachtet. Mit conc. Schwefelsäure, Fröhde's Reagens, Selenschwefelsäure giebt Aspidospermin keine Farbenreaction, mit conc. Schwefelsäure und Bichromat resp. Bleisuperoxyd wird es nur brännlich, mit Vanadinschwefelsäure hellpurpur, später purpurroth, mit Schwefelsäure und Jodsäure mehr ziegelroth (Brucin ebenso, Strychnin und Gelsemin mehr rosa). Mit Tannin erhielt Czerniewski nur in concentrirteren Lösungen Niederschläge; mit Jodjodkalium, Brom, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid, Phosphormolybdänsäure bei 1:10000 Reactionen, mit Phosphorwolframsäure, Pikrinsäure etc. bei 1:1000.

Aspidospermin wirkt bei Fröschen (*R. temporaria*) ähnlich, aber weit schwächer wie Quebrachin (0,002 nur vorübergehend).

Auch das Aspidospermin lässt sich aus sauren wässrigen Lösungen durch Chloroform ausschütteln; in ammoniakalischer verhält es sich dem Brucin und Strychnin ähnlich.

Im Körper von Thieren (Katzen) scheint es allmählig zersetzt zu werden, so dass im Harn und den Faeces nur noch ein Alkaloid nachgewiesen werden kann, dem die wichtigeren Reactionen des Aspidospermins fehlen. Im Magen, Darm und selbst im Blute wird es nach Einführung per os meistens noch theilweise unzersetzt wieder aufgefunden, wenn der Tod einige Stunden nach der Anwendung eintritt.

Geissospermin beschreibt Hesse als in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich, in conc. Schwefelsäure anfangs farblos, später mit blauer Farbe, in eisenoxydhaltiger Schwefelsäure und Fröhde's Reagens sogleich blau, in Salpetersäure purpurroth und dann orange löslich, mit Gold- und Platinchlorid fällbar, ohne die Färbungen, welche Quebrachin und Aspidospermin geben, zu veranlassen. Es färbt sich nach Czerniewski mit conc. Schwefelsäure und Bichromat wie Strychnin, Quebrachin etc.

Einige physiologische Versuche, welche Herr Czerniewski ausführte, welche aber nicht abgeschlossen wurden, machen es wahrscheinlich, dass das Geissospermin bei Fröschen Erregung der motorischen Sphäre des Centralnervensystems und Respirationslähmung veranlasst. Als wesentlichen Unterschied zwischen Strychnin und Geissospermin bezeichnet Czerniewski, dass letzteres sich schon aus saurer Lösung durch Benzin und Chloroform ausschütteln lässt. Aus ammoniakalischer Solution kann es durch Benzin und Chloroform, nicht durch Petroläther, isolirt werden. Auch unter den obenerwähnten Farbenreactionen sind einige, welche zum Unterschied von Geissospermin und Strychnin dienen können, während das ungleiche Verhalten gegen Goldchlorid vielleicht Geissospermin und Quebrachin unterscheiden lässt (d. h. wenn ersteres frei von Pereirin vorliegt).

Pereirin löst sich nach Hesse leicht in Aether und wird von conc. Salpetersäure mit blutrother Farbe aufgenommen. Czerniewski fand, dass es sich gegen Goldchlorid wie Quebrachin verhält (Unterschied von Brucin), mit Platinchlorid hellgelben Niederschlag giebt, der beim Erwärmen nur bräunlich wird (Unterschied von Aspidospermin), dass es beim Erwärmen mit Quecksilbernitratlösung nicht roth und nach Einwirkung von Salpetersäure mit Zinnchlorür nicht blauviolett wird (Unterschied von Brucin). Im Uebrigen beobachtete Czerniewski die Reactionen des Pereirins gegen Schwefelsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure (auch in Wasserlösung), verd. Schwefelsäure (1:8) und Bichromat, ähnlich wie beim Brucin.

Bei Fröschen sah Czerniewski nach Anwendung von Pereirin anfangs Beschleunigung, später Lähmung der Respiration, ohne dass die von ihm angewandten Gaben zugleich Erregungen der motorischen Sphäre hervorgerufen hätten.

Beim Ausschütteln ging Pereirin schon aus saurer Lösung in Chloroform, aus alkalischer ziemlich leicht in Petroläther, ausserdem auch in Benzin und Chloroform über.

Nach Anwendung von Auszügen der Pereirorinde bei Katzen per os liessen sich Geissospermin und Pereirin im Erbrochenen, Magen- und Dünndarminhalte darthun, je nach der seit Einführung verfloffenen Zeit bald mehr in den oberen, bald mehr in den unteren Theilen des Darmes. Auch im Blut, der Leber, den Lungen wurde einigemale das eine oder andere Alkaloid, im Harn vorzugsweise Geissospermin dargethan. Es scheint, als werde Pereirin im Thierkörper leichter wie Geissospermin zersetzt.

§. 174. Von sonstigen Reactionen des Brucins sind noch folgende zu nennen:

1. Rothcs Blutlaugensalz fällt aus einer Lösung von Brucinsalz gelbe 4seitige Säulen. (Vergl. auch §. 170. 1.)

2. Rhodankadium fällt je nach der Concentration der Lösung weissen, käsigen, kugeligen oder krystallinischen Niederschlag, der in der Hitze löslich ist.

3. Iridkaliumchlorid verhält sich gegen Brucin ähnlich wie gegen Strychnin.

4. Iridiumscesquichlorid-Chlorammonium verhält sich wie gegen Strychnin, nur dass die durch Kochen bereitete Lösung des weissen Niederschlages beim Erkalten wieder getrübt wird.

5. Iridiumscesquichlorid-Chlornatrium fällt nach Planta bräunlichen bis rothbraunen Niederschlag.

6. Rhodiumscesquichlorid-Chlornatrium wirkt auf Brucin ähnlich als auf Strychninlösung. Der weisse Niederschlag ist in der Wärme löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder krystallinisch ab.

Der ockergelbe Niederschlag der Phosphormolybdänsäure ist noch in Lösungen von 0,1 Milligr. in 0,5 CC. schwefelsäurehaltigen Wassers

(1:5000) erkennbar. Er giebt die Reaction mit Schwefelsäure und Salpetersäure wie reines Brucin. Desgl. diejenige mit Schwefelammonium.

Kaliumquecksilberjodid fällt noch in Lösungen 1:25000 stark, 1:50000 schwach. Letztere Beobachtung stimmt mit der Angabe Mayer's.

Kaliumwismuthjodid giebt noch bei 5000facher Verdünnung, Kaliumkadmiumjodid bei 2000facher Verdünnung Niederschlag.

Jodkalium fällt noch aus einer Lösung 1:50000, Gerbsäure 1:2000, Goldchlorid 1:25000, Platinechlorid 1:1000.

In einem Gemisch von 100 Cc. Blut mit 2 Milligr. Brucin war dieses nach 100tägigem Stehen bei Sommerwärme noch nachweisbar.

§. 175. Ist eine Vergiftung mit Strychnin oder Brucin oder mit Pflanzentheilen etc., die sie enthalten, vorgekommen, so ist es wichtig, genaue Auskunft geben zu können, ob das eine oder andere allein, oder ob beide gemeinsam vorhanden sind. In letzterem Falle wird man meistens vermuthen dürfen, dass die Vergiftung mit einer die Alkaloide enthaltenden Drogue oder einem pharmaceutischen Präparate aus diesen geschehen sei.<sup>1)</sup>

Sollte die *nux vomica* selbst zur Vergiftung benutzt worden sein, so wird man in dem Objecte wohl selten vergeblich nach Ueberbleibseln derselben suchen. Bekanntlich ist sie durch sehr derbe hornartige Consistenz und durch ihre Scheibenform ausgezeichnet. Ganz besonders beachtenswerth sind aber die eigenthümlichen Drüsenhaare, welche die ganze Oberfläche der Drogue bedecken. Sie sind einzellig, stielrund, langgestreckt, am Grunde blasig aufgeschwollen und mit netzförmigen, von schraubig aufsteigenden Spalten durchbrochenen Ablagerungsschichten versehen. Letztere verschmälern sich nach oben zu plötzlich und biegen sich stumpfwinkelig zurück. Die Haare sind an der Spitze rund abgestumpft. Die Länge des Schaftes beträgt etwa das Zwölffache von der Länge der vertical auf der Samenhaut aufliegenden Basis. An der ganzen Länge des Schaftes zeigen sich die Fortsetzungen der auf der Basis vorkommenden Spalten (meist 10). Dieselben verlaufen parallel mit einander, gerade oder schraubenförmig gedreht. Sie zeigen sich auf dem Querschnitt als stumpf vierkantig, mit der dünnen primären Membran bedeckt.

Die Früchte und Rinde der *Strychnos Tienté* enthalten nach Bernelot Moens 1,429% Strychnin und weit weniger Brucin als die Krähenaugen.

Will man Brucin von Strychnin trennen, so kann man auch den Umstand, dass das Brucin leichter und schneller von absolutem Alkohol, Benzin etc. gelöst wird, benutzen (conf. §. 159 und 170).

<sup>1)</sup> Erwärmt man das Extract oder den Rückstand der Tinctur der *nucis vomicae* mit wenig verd. Schwefelsäure, so tritt nach Schweissiger Rothfärbung (Schw. meint wegen des glycosidischen Loganius) ein.

§. 176. Eine quantitative Bestimmung des in einem Objecte vorhandenen Strychnins und Brucins dürfte in der Mehrzahl der Fälle, wie das von den Alkaloidvergiftungen überhaupt gesagt worden, wegen Mangel an Material unthunlich sein. Will man einmal eine solche vornehmen, so können die Principien leiten, welche ich an einem anderen Orte<sup>1)</sup> aufgestellt habe. Hat man nur eins der beiden Alkaloide vor sich, so kann man den Rückstand desselben auch in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen und das Alkaloid nach der Methode von Mayer durch Titiren bestimmen. Hat man vor dem Titiren gewogen, so kann sowohl für Strychnin und Brucin, als für viele andere Alkaloide der Versuch als Identitätsreaction benutzt werden. Denken wir uns, dass wir die Menge eines Alkaloides durch Wägen gefunden, so werden wir, sobald das Atomgewicht desselben und seine Wirkung auf das Mayer'sche Reagens bekannt ist, berechnen können, wie viel von diesem Reagens wir zum Titiren einer schwefelsauren Lösung des Alkaloides bedürfen für den Fall, dass dasselbe wirklich das ist, wofür wir es halten.

#### C u r a r i n.

§. 177. Curarin bildet den wesentlichen Bestandtheil der unter dem Namen Curare oder Urari von amerikanischen Wilden benutzten Pfeilgifte. Auch in der Rinde von *Strychnos toxifera* Benth. und in den Früchten von *Paullinia Cururu* L. hat man es aufgefunden. Erstere ist wahrscheinlich das Hauptingrediens bei der Darstellung des Pfeilgiftes.

Da dieses Gift dort, wo es direct ins Blut gebracht wird, schon in kleinen Dosen tödtlich wirkt, werden wir wohl nicht hoffen können, es jemals bei einer Tödtung durch vergiftete Pfeile aus dem Blute wiederum abscheiden zu können. Dagegen interessirt uns dasselbe für den Fall, dass es einmal als Medicament oder Antidot gegen Strychnin innerlich angewendet sein sollte, sich also mit dem Strychnin gemeinsam, oder auch, wo man es in der unbegründeten Erwartung, dass Strychninvergiftung vorliege, benutzt hat, allein vorfindet. Schon vorher ist angedeutet worden, dass Curarin die wichtigste Reaction des Strychnin, diejenige mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure theilt.

§. 178. Es musste deshalb die Frage besonders wichtig erscheinen, ob nach den gewöhnlich benutzten Abscheidungsverfahren des Strychnins auch das Curarin gewonnen werde oder nicht und wie überhaupt eine Trennung beider ausgeführt werden könne. Hierauf bezügliche Versuche habe ich seiner Zeit angestellt<sup>2)</sup>, dieselben ergeben im Wesentlichen Folgendes:

<sup>1)</sup> Chem. Werthbest. und die qual. und quant. Analyse von Pflanzen etc.

<sup>2)</sup> Die Einzelheiten siehe Pharm. Ztschr. f. Russl. Jahrg. 5, p. 153, Beitr. z. gerichtl. Chem. p. 170 u. Koch „Versuche über die chem. Nachweisbarkeit

1. Eine schwefelsäurehaltige wässrige Lösung von Curarin giebt weder an Aether, Petroleumäther oder Benzol Alkaloid ab. (An Chloroform und Amylalkohol nur Spuren.)

2. Wird die Lösung mit Magnesia oder Ammoniak alkalisch gemacht, so verliert sie auch dann kein, oder nur Spuren von Alkaloid an die beiden letztgenannten Lösungsmittel.

3. Wird der alkalisch gemachte Auszug zur Trockne gebracht (unter Zusatz von Glaspulver), der Rückstand verrieben, so zieht starker Alkohol (95<sup>o</sup>/<sub>100</sub> Tr.) aus demselben alles Curarin aus.

4. Das Curarin kann nach Verdunstung des alkoholischen Auszuges zur Trockne aus dem Rückstand mit Wasser extrahirt werden. Es ist in Wasser leichtlöslich.

5. Nach Verdunsten der wässrigen Lösung zur Trockne kann es aus dem Rückstande durch Alkohol wieder ausgezogen werden. Die Alkohollösung verdunstet, liefert das Alkaloid mitunter so rein, dass man chemische und physiologische Versuche, es zu constatiren, anstellen kann.

Aus dem Mitgetheilten ist ersichtlich, dass bei Beobachtung unseres Abscheidungsverfahrens für Strychnin eine Verwechslung mit Curarin unmöglich ist. Es folgt ferner daraus, wo und wie man das letztere Alkaloid zu suchen hat, für den Fall, dass es mit Strychnin gemeinschaftlich oder auch allein für sich vorliegen sollte. Es ist der erste wässrige Auszug des Objectes, den wir zunächst, so lange er sauer, durch Alkohol von Schleim, Albuminaten etc., durch Amylalkohol von Fetten und anderen Verunreinigungen befreit und dem wir, eventuell nachdem er später alkalisch gemacht worden, durch Amylalkohol das Strychnin und andere Alkaloide entzogen haben, welcher uns, in obigem Sinne weiter verarbeitet, das Alkaloid liefert. Ich gebe dieser Methode den Vorzug gegenüber derjenigen Roussins.<sup>1)</sup>

Minder geeignet für den vorliegenden Zweck habe ich auch die ältere Darstellungsmethode des Curarins nach Boussingault-Roulin<sup>2)</sup> gefunden, welche auf die Fällbarkeit des Curarins durch Gerbsäure, die Löslichkeit des gerbsauren Curarins in wässriger Oxalsäure und die Möglichkeit basirt ist, aus letzterer Lösung durch Eindampfen mit überschüssiger Magnesia einen Rückstand zu erlangen, der das Alkaloid an Alkohol abgiebt.

Ebensowenig möchte ich einer von Preyer<sup>3)</sup> angezeigten Abscheidungs-methode mit Hilfe von Phosphormolybdänsäure das Wort reden, da der Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Curarin leicht zersetzlich ist und dadurch eine Einbusse an Alkaloid erfolgen könnte. Namentlich aber, weil das zur Zerlegung des Niederschlages

des Curarins<sup>4)</sup>. Diss. Dorpat 1870. Es gelang in den Organen eines mit Strychnin vergifteten und dann mit Curare behandelten Thieres beide Alkaloide darzuthun und dieselben von einander zu trennen.

<sup>1)</sup> Vergl. Claude Bernard „Leçons des Substances toxiques“. Paris 1857.

<sup>2)</sup> Annal. d'hyg. publ. et méd. lég. T. 26 (1866), p. 165.

<sup>3)</sup> Vergl. Apotheker Jahrg. 5, p. 225.

gebräuchliche Barythydrat auch auf das Curarin bei längerer Einwirkung zersetzend einwirkt.

Auch eine andere Methode Preyer's<sup>1)</sup>, die sich auf die Fällbarkeit des Curarins mit Sublimat basirt und bei der die Quecksilberverbindung später durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden soll, scheint mir für unseren Fall nicht empfehlenswerth zu sein.

Dagegen fanden Koch und ich eine weitere Reinigung zweckmässig, welche darin bestand, dass das mit Amylalkohol behandelt gewesene Fluidum nochmals zur Syrupconsistenz eingeengt (falls es ammoniakalisch war, muss zuvor durch Schwefelsäure wieder saure Reaction herbeigeführt werden) und aufs Neue 4 Vol. Alkohol von 95<sup>0</sup>/<sub>0</sub> zugesetzt werden. Zu der alkoholischen, nach 24 Stunden filtrirten Mischung wurde Barytwasser bis zur gerade alkalischen Reaction gegeben, der Ueberschuss des Baryt durch Kohlensäure fortgeschafft. Endlich wurde die filtrirte Flüssigkeit mit Glaspulver ausgetrocknet und der Rückstand einer mehrmaligen Extraction mit Chloroform unterworfen. Der erste Chloroformauszug ist in der Regel noch ziemlich reich an fremden Stoffen. Sein Rückstand wird vortheilhaft zu physiologischen Experimenten verwendet. Dagegen findet man in den meisten Fällen das Verdunstungsresiduum der folgenden Chloroformextractionen so rein, dass man damit die chemischen Identitätsreactionen vornehmen kann.

Es ist mittelst dieser Methode gelungen, Curarin in dem Inhalte des Magens und Darmes, in den Faeces, im Blute, der Leber, den blutreichen Organen und im Harne darzuthun.

Bei der Untersuchung von Erbrochenem, Faeces und Blut haben wir vor der ersten Extraction mit schwefelsäurehaltigem Wasser zuvor ausgetrocknet. Dann folgte Fällung mit Barytwasser, Fällung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, Austrocknen, Extraction mit abs. Alkohol, Destillation des Auszuges, Lösen des Rückstandes in Wasser, mehrmals wiederholte Ausschüttelung mit Amylalkohol, bis der Harnstoff beseitigt war, endlich Austrocknen und Chloroformbehandlung.

Wenn Salomon<sup>2)</sup> einen anderen Abscheidungsweg für Curarin und Narcein aufstellte, bei dem die in gewöhnlicher Weise vorbereiteten neutralen Auszüge des Objectes mit Phenol ausgeschüttelt und aus dem Verdunstungsrückstande des abgetrennten Phenols das Alkaloid durch abs. Alkohol ausgezogen werden muss, so trage ich Bedenken, diese Methode anzuwenden. Schon die Leichtzersetzlichkeit des Phenols wird mich veranlassen, dasselbe, so lange ich kann, als Lösungsmittel zu vermeiden.

Nach unserer Methode erhielten Koch und ich das Curarin wieder aus Mischungen von 100 CC. Blut oder Harn mit 0,005 Grm. Curare.

§. 179. Ueber die wichtigeren Eigenschaften des Curarins theilte Preyer (a. a. O.) Folgendes mit:

<sup>1)</sup> Vergl. Apotheker Jahrg. 5, p. 225.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 10, p. 454.

Es krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen, ist äusserst bitter, hygroskopisch und in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich. Die Lösung bläuet geröthetes Lackmus schwach. Absoluter Aether, Benzin, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff lösen nicht; Amylalkohol und Chloroform lösen in weit geringerm Maasse als Alkohol und Wasser. Es scheint sich in der Hitze zu zersetzen. Die Salze mit Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure sind krystallisirbar.

Concentrirte Schwefelsäure soll prachtvoll blau färben; ich sah bei Anwendung reiner Säure nur sehr blass violette Färbung eintreten, die nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden dunkler, mehr röthlich geworden, nach 2 Stunden schmutzgröth, nach 5 Stunden rosenroth war; letztere Nüance war sichtbar noch nach 24 Stunden.<sup>1)</sup> Die Reaction trat mit 0,00006 Grm. sehr schön ein. Am besten erhält man sie, wenn man mit verd. Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, bis das Wasser abgedunstet ist. Immerhin liegt hierin ein wesentlicher Unterschied mit dem Strychnin. Erdmann'sches Reagens färbt nach meinen Versuchen anfangs violettbräunlich, später rein violett (Unterschied von Brucin). Concentrirte Salpetersäure ertheilt Purpurfarbe (Unterschied von Strychnin). Schwefelsäure und chromsaures Kali färben ähnlich wie Strychnin, nur dass die Färbung beim Curarin weit beständiger ist (vergl. §. 170). Grenze der Erkennbarkeit 0,00012 Grm.

Von den Reactionen gegen Platinchlorid, Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure, Kaliumwismuthjodid ist schon früher die Rede gewesen. Ersteres fällt noch aus Lösungen 1:10000 Mengen von 0,00006 Grm., während Sublimat noch 0,00048 Grm. als Niederschlag sichtbar macht.

Kaliumbichromat (nicht neutrales Salz) fällt amorphem Niederschlag, der, frisch gefällt, mit Schwefelsäure blau wird, beim Aufbewahren sich aber bald zersetzt (Flückiger).

Kaliumkadmiumjodid fällt erst aus concentrirterer Lösung. Der Niederschlag des Gold- und Platinchlorides zersetzt sich schnell.

Kaliumplatincyanür fällt gelben Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst. Die erkaltete Mischung wird wieder etwas trübe und blau; auf Zusatz von Salzsäure klärt sie sich und wird violett (Sachs). Auch mit Pikrinsäure, phosphorsaurem und arsensaurem Natron, jodsaurem Kali, Rhodankalium, Kaliumeisencyanür und -cyanid erhielt Sachs Niederschläge.

Chlorwasser verändert Curarin nicht nachweisbar, so dass, nach voraufgegangener Behandlung mit jenem, Ammoniak, allein und mit Ferrocyankalium angewendet, keine Farbenveränderungen veranlasst.

Besonders charakteristisch für das Curarin ist die physiologische Wirkung auf Frösche und andere Thiere, wie dieselbe von Claude Bernard<sup>2)</sup>, Pelikan<sup>3)</sup>, Kölliker<sup>4)</sup>, Bidder und Böhlendorf<sup>5)</sup> u. A. be-

<sup>1)</sup> Auch Sachs sah nur Rothfärbung eintreten. Annal. d. Ch. u. Ph. B. 191, p. 254.

<sup>2)</sup> A. u. O., auch Compt. rend. T. 31, p. 533.

<sup>3)</sup> „Beiträge zur gerichtlichen Medicin“. Würzburg 1858.

<sup>4)</sup> Virchow's Archiv. Bd. 10, p. 1.

<sup>5)</sup> Physiol. Unters. über die Wirksamk. des amerik. Pfeilgiftes. Inaug.-Diss. Dorpat 1865.

geschrieben worden. Schon sehr kleine Mengen einer Lösung, subcutan beigebracht, lassen in kurzer Zeit die Lungenthätigkeit völlig aufhören, während die Pulsationen des Herzens fort dauern, ebenso die Peristaltik des Darmes bleibt und die Muskeln für elektrische Reize ihre Empfindlichkeit behalten. Die Pupillen zeigen sich bei Thieren, denen man Curarin subcutan oder durch den Mund beigebracht hat, regelmässig erweitert.<sup>1)</sup>

Aus den Experimenten an Thieren, welche ich mit Koch ausgeführt habe, folgt, dass das Curarin, sowohl per os als subcutan beigebracht, wenigstens z. Th. unzersetzt ins Blut gelangt und theilweise durch den Harn, theilweise durch die Faeces wieder abgeschieden wird. Ein Theil des per os eingeführten Curarins scheint im Darne unresorbirt zu bleiben. Der ins Blut gelangende wird diesem z. Th. durch die Leber wieder entzogen. Durch die Galle gelangt ein Theil des Alkaloides auch nach Subcutaninjection in den Darm. Dass der Harn curarisirter Thiere die Curarinwirkungen zeigt, haben schon Tardieu und Bidder erkannt, dass derselbe meistens Zuckerreactionen giebt, beobachteten Tardieu und Roussin. Wenn man versucht hat, den Zuckergehalt zu leugnen und die Wirkung auf alkalische Kupferlösung durch das vorhandene Alkaloid zu erklären, so muss ich mich auf die Seite Tardieu-Roussin's stellen, da ich mich überzeugt

<sup>1)</sup> Anmerkung 1. Einzelne asiatische Pfeilgifte, z. B. das Antiar (Milchsaff von *Antiaris toxicaria* Leschenault) enthalten einen zu den Herzgiften gehörigen, nicht alkaloidischen Stoff, das Antiarin, mitunter allein, mitunter auch mit Strychnin gemeinschaftlich.

Das Antiarin ist ein stickstoffreies Glycosid, es ist schuppig-krystallinisch, geruchlos, von neutraler Reaction. Bei 225° schmilzt es, bei 245° zersetzt es sich. Es ist in 251 Theilen Wasser von 22° und in 27 Theilen siedenden Wassers löslich, in 70 Theilen Alkohol und 2800 Aether. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen es; in concentrirter Schwefelsäure und auch in Salpetersäure löst es sich ohne Farbenveränderung. Specifiche chemische Reactionen sind nicht bekannt. Antiarin hebt nicht nur die Respiration auf, sondern auch die Herzthätigkeit. Vergl. Ztschr. d. allgem. östereich. Apothekervereins Jahrg. 1868, p. 92 und Jahresb. d. Pharmacie, Jg. 1874.

Anmerkung 2. Das Cynoglossin, auf welches Didülin als im Cynoglossum officinale L. vorhanden aufmerksam gemacht und welches nach Buchheim und Loos auch im Echium vulgare L. und in der *Anchusa officinalis* L. vorzukommen scheint, kann nicht wie das Curarin isolirt werden. Wir erhielten bei Befolgung der zum Nachweis des Curarins benutzten Methode aus der Handszungenwurzel kein wirksames Alkaloid. Ueberhaupt hat dasselbe rein noch nicht dargestellt werden können, doch haben die Versuche von Buchheim und Loos ergeben, dass es durch Gerbsäure und Phosphormolybdänsäure gefällt, durch Aether aus alkalischer Lösung langsam ausgeschüttelt werden kann, dass es aus Aether wieder in verdünnte Phosphorsäure übergeht und dass es minder energisch wie Curarin wirkt. (Vergl. Didülin Med. Centrbl. Jahrg. 1868, p. 211 u. Buchheim „die pharmacolog. Gruppe des Curarins“ p. 14).

Anmerkung 3. Das Samandrin, der alkaloidische Bestandtheil des Salamander- und Krötengiftes, ist in Wasser leicht löslich, alkalisch reagirend, durch Phosphormolybdänsäure und Platinchlorid fällbar. Absoluter Alkohol und Aether scheinen nicht zu lösen. Weiteres siehe aus der Originalabth. in Hoppe-Seyler's Med. chem. Untersuch. Bd. I, p. 85.

habe, dass käufliches Curarin auf die alkalische Kupferlösung nicht reducirend wirkt.

Die Unterschiede zwischen Curarin und dem Methyl- und Aethylstrychnin gehen schon aus §. 168 (vergl. auch die Anm.) hervor. Ich füge noch hinzu, dass diese letztgenannten Alkaloidderivate Schwefelsäure allein nicht roth färben. Ueber ein curareartig wirkendes Ptomain vergl. §. 163.

#### Die Chinaalkaloide: Chinin, Conchinin, Cinchonin und Cinchonidin.

§. 180. Wir wollen hier zunächst einige alkaloidische Stoffe folgen lassen, die, was ihre Wirkung anbetrifft, kaum als Gifte im strengeren Sinne des Wortes aufgefasst werden können, die wir aber ihrer häufigen medicinischen Anwendung halber und der Möglichkeit wegen, dass sie einmal bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung abgeschieden werden könnten, behandeln müssen. Die genannten Alkaloide kommen als wesentliche Bestandtheile der von verschiedenen Arten der Gattung Cinchona gesammelten Chinarinden und einzelner aus ihnen angefertigter Medicamente vor. Sie werden ausserdem auch in Form ihrer Salze (Sulfat, Chlorwasserstoffverbindung, Phosphat, Arseniat und Arsenit, Acetat, Citrat, Urat) und Doppelsalze (Chinio-ferrum citricum etc.) medicinisch benutzt. Der Gehalt der Chinarinden an Alkaloiden schwankt zwischen 0,5 und 10%.

Wenn man in Folge unvorsichtigen Gebrauches beim Chinin auch einige Male bedenkliche Zufälle bei Menschen eintreten sah, so dürfte doch wohl bisher noch sehr selten ein solcher Fall zur Beurtheilung einem Gerichtschemiker vorgelegt worden sein. Am ersten könnte ihm noch einmal die Frage entgegnet werden, ob ein Medicament, von dem noch ein Rest zur Disposition steht, die vom Arzte verordnete Menge Chinin enthalte oder nicht.

Ueber die Wirkung der Chinaalkaloide, namentlich wo sie in grossen Dosen zur Anwendung gelangten, ist das Betreffende in den Lehrbüchern der Toxikologie einzusehen. Vergl. auch Arch. f. Phys. Jg. 2, p. 295, ib. p. 200 und Jg. 3, p. 93.

Die beiden letztzeitigten Arbeiten sind von Kerner. Sie beschäftigen sich mit den Methoden des Nachweises des Chinins, mit der Resorption und den Abscheidungswegen desselben und bemühen sich auch, die Frage quantitativ zu erledigen. Es geht aus ihnen hervor, dass das Chinin vom Magen aus meistens schnell ins Blut übergeht, dass es in der Blutbahn grösstentheils einer chemischen Umwandlung erliegt, durch welche ein neuer Körper, wahrscheinlich Hydroxylchinin, entsteht. Letzterer theilt die Chlorwasser-Ammoniakreaction und die Chlorwasser-Ferridcyanaliumreaction des Chinins, fluorescirt auch wie dieses, schmeckt aber nicht mehr bitter und besitzt andere Wirkungen. Er verlässt grösstentheils (bis 90%) mit dem Harn den Körper. Geringe Mengen finden sich auch in den Faeces. Wenn man eine Zeit lang glaubte, dass Chinin vom Darne aus überhaupt

nicht resorbirt werden könne, so hat Casim. Johannson das Unhaltbare dieser Ansicht dargethan.

In Gemeinschaft mit Letzterem habe ich die Vertheilung des Cinchonins im Thierkörper untersucht.<sup>1)</sup> Unsere Versuche bestätigen, dass Cinchonin stärkere physiologische Wirkungen als das Chinin besitzt. Die Resorption, Vertheilung und Abscheidung erfolgt ziemlich analog wie beim Chinin. Namentlich wird auch das Cinchonin in der Blutbahn in einen neuen alkaloidischen Körper umgewandelt, der nicht bitter schmeckt, sich in reinem Wasser leicht, schwieriger in säurehaltigem löst, so dass es aus Wasserlösungen durch Säuren partiell gefällt werden kann. Der Körper wird z. Th. durch den Harn, in geringer Menge durch die Faeces ausgeschieden. Auch im Speichel ist er nachweisbar.

Desgleichen liess ich durch die Herren Hartge<sup>2)</sup> und Thielick<sup>3)</sup> die Schicksale des Conchinins (Chinidins) und Cinchonidius im Thierkörper ermitteln. Ersterer zeigte, dass Conchinin nach Einführung per os grösserer oder kleinerer Mengen bei Katzen mehrere Stunden lang im Magen und oberen Theile des Dünndarmes nachweisbar war, spurweise selbst mitunter nach Subcutananwendung im Magen. Ebenso wurden kleine Mengen im Blute, der Lunge, Niere, Leber und Galle, höchstens nur Spuren aber im Muskelfleische und im Hirn dargethan. Durch die Faeces wurden nur Spuren wieder abgeschieden, desgl. durch den Speichel. Der Harn enthielt reichlich Alkaloid, aber die Abscheidung desselben vollendete sich nur langsam. Nach einmaliger Gabe von 2 Grm. konnte im Harn von Menschen noch 7 Tage lang Alkaloid dargethan werden. Trotzdem lassen die Versuche Hartge's behaupten, dass eine bedeutende Menge des Conchinins — wohl über 50% — im Körper derart zersetzt wird, dass die Producte nicht mehr nachgewiesen werden können. Nur ein ganz kleiner Antheil des Conchinins verlässt unzersetzt den Körper, eine grössere Menge geht in ein Alkaloid über, welches schon aus saurer Lösung durch Benzin und namentlich Chloroform ausgeschüttelt werden kann, nicht bitter schmeckt, aber wie Conchinin fluorescirt und auch die Farbenreactionen desselben theilt. Dem neu entstehenden Producte scheint die Fähigkeit, mit Pikrinsäure, Jodkalium, Rhodankalium kryst. Niederschläge zu geben, abzugehen. Ein mit Kaliumhyperpermanganat entstehendes Oxydationsproduct des Conchinins theilt die erwähnten Eigenschaften, so dass sich Chinin und Conchinin, wenn wir davon absehen, dass von letzterem im Körper grössere Mengen für unsere analytischen Hilfsmittel verschwinden, einander durchaus analog zu verhalten scheinen.

<sup>1)</sup> „Beitr. z. gerichtl. Chem.“, p. 96 und Johannson „Beitr. z. Kenntniss der Cinchoninresorption“. Diss. Dorpat 1870.

<sup>2)</sup> „Beitr. zur Kenntniss der Chinidin- (Conchinin-) Resorption“. Diss. Dorpat 1884.

<sup>3)</sup> „Beitr. zum ger. chem. Nachweis des Cinchonidius“. Diss. Dorpat 1884.

Cinchonidin zeigte bei den Versuchen des Herrn Thielick im Ganzen ein ähnliches Verhalten. Auch hier konnte eine langsam sich vollendende Abscheidung von Alkaloid durch den Harn, auch eine recht langsame Resorption vom Darm aus dargethan werden, und auch hier wurden im Harn nur höchstens  $11\frac{0}{10}$  des (von Menschen) eingenommenen Cinchonidins unverändert wieder erhalten. Der Rest wird im Körper soweit zersetzt, dass vorläufig über die Producte nicht Auskunft ertheilt werden kann.

§. 181. Ueber die Abscheidung der Chinaalkaloide muss hier Folgendes gesagt werden. Die Methode von Erdmann-Uslar und die Modification meiner Methode, bei der Chloroform als Extractionsmittel benutzt wird, liefern die Alkaloide aus alkalischer Lösung leicht (nur Cinchonin geht auch aus saurer Lösung spurweise in Chloroform über). Die Methode mit Benzin liefert Chinin und Chinidin. Petroleumäther ist nur bei der Aufsuchung des Chinins zu gebrauchen und die Lösung scheidet auch bald einen Theil des Alkaloides krystallinisch ab, aus diesem Grunde nütze er nur dort und mit der nöthigen Vorsicht benutzt werden, wo man a priori andere Alkaloide ausschliessen will. Die Stasche Methode kann nur für die Abscheidung des Chinins und Conchinins gebraucht werden. Das im Körper entstehende Zersetzungsproduct des Cinchonins lässt sich noch leichter durch Benzin gewinnen als dieses, das aus Conchinin und Chinin entstehende schon aus saurer Lösung durch Chloroform.

§. 182. Dass man es in der That mit einem der Chinaalkaloide zu thun hat, erkennt man an folgenden Eigenschaften derselben:

**Chinin** wird beim Verdunsten seiner Alkohol-, Aether-, Amylalkohol-, Chloroform- oder Benzinlösung<sup>1)</sup> als amorphe, farblose Masse erhalten, die geröthetes Lackmus bläuet. Aus warmem Petroleumäther scheidet es sich krystallinisch ab. Es löst sich in 1670 Theilen kalten Wassers von 15° (Hesse) und in 760 Theilen kochenden Wassers. Absoluter Alkohol und Weingeist von 90° Tr. lösen es sehr leicht, verdünnter Weingeist nimmt weniger auf; Aether nimmt  $4,4\frac{0}{10}$  auf, Chloroform  $58\frac{0}{10}$ , auch Benzol löst beträchtliche Mengen. Die wässrigen Lösungen sind linksdrehend und zeigen die bekannte Fluorescenz in Blau.<sup>2)</sup> In der Hitze sublimirt das Chinin nicht. Die Bitterkeit des Chinins wird nach Flückiger nicht mehr in Lösungen 1:100000 bemerkt.

Ausser den schon mitgetheilten Reactionen des Chinins mit den Gruppenreagentien sind noch folgende besonders beachtenswerth:

1. Chininsalzlösungen (bis 1:5000) werden durch Chlor- oder Bromwasser nicht gefärbt oder getrübt. Bringt man aber zu einer

<sup>1)</sup> Diese Angabe bezieht sich auf in der Wärme verdunstete Benzinlösung. Bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, ebenso, wenn bei Siedetemperatur gesättigt und abgekühlt, liefert die Chininlösung Krystalle, doch soll in letzterem Falle eine Benzolverbindung vorliegen.

<sup>2)</sup> Flückiger sagt darüber, dass durch dieselbe noch  $\frac{1}{1000000}$  in Lösungen erkannt werde. Bei Gegenwart freier Säure und wenn man auf einem Hintergrund von schwarzem Papier den directen Sonnenstrahlen aussetzt, noch  $\frac{1}{1000000}$ ; falls man durch eine biconvexe Linse seitlich Licht einfallen lässt, noch  $\frac{1}{1000000}$ . Kleinste Mengen dürfte man in schwefelsaurer Lösung erkennen, falls man durch die Linse Magnesiumlicht einfallen lässt. Vergl. auch Kerker. Bence Jones hat aus der Niere höherer Thiere einen Stoff isolirt, welcher in der Fluorescenz mit dem Chinin übereinstimmen soll. Er extrahirt mit sehr verdünnt schwefelsäurehaltigem Wasser, neutralisirt den filtrirten Auszug mit Natriumhydrat und gewinnt das „animalische Chinin“ durch Ausschütteln mit Aether. Ich bin bisher bei der Untersuchung frischer thierischer Substanzen auf Alkaloide nach den von mir empfohlenen Methoden diesem Stoffe nicht begegnet und fürchte vorläufig auch nicht, dass er beim Nachweis des Chinins Irrthümer herbeiführen werde. Vergl. auch §. 163.

solchen, mit wenig überschüssigem Chlorwasser<sup>1)</sup> versetzten, Chininlösung später Ammoniak, so fällt dieses grüne Flocken, die sich im Ueberschusse von Ammoniak zu schön smaragdgrüner Flüssigkeit lösen. Letztere Lösung wird bei genauem Neutralisiren mit einer Säure himmelblau, damit übersättigt violett bis feuerroth. Ammoniak macht sie wieder grün. Ebenso wenig als Chinin (und die übrigen Chinaalkaloide), wenn sie nicht in sehr grosser Menge vorhanden, die Reaction des Strychnins mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd stören, ebensowenig stört andererseits Strychnin diese Reaction des Chinins (und Conchinins). Man kann noch 0,005 Grm. Chinin bei Gegenwart von ebensoviele Strychnin erkennen (cfr. p. 169). Man kann die Reaction auch so anstellen, dass man das Chinin in conc. Schwefelsäure löst, dann wenig Kaliumchlorat und endlich Ammoniak zusetzt.

2. Mischt man die Lösung (bis 1:2500) in Chlorwasser mit etwas rothem Blutlaugensalz und fügt dann Ammoniak hinzu, so tritt dunkelrothe Färbung ein. Hier kann Ammoniak durch Borax<sup>2)</sup> oder Calciumcarbonat ersetzt werden.

3. Ueberjodsäure wird durch Chinin unter Abscheidung von Jod zerlegt, das freigewordene Jod kann durch Stärkekleister, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform erkannt werden.

4. Aus den Lösungen des Chinins scheidet fünffach Schwefelkalium rothen terpeninartigen Niederschlag ab.

5. Cyankalium färbt die Lösungen roth.

6. Lösungen von Chininsulfat in Alkohol geben mit Jodtinctur den sehr schwerlöslichen grünschillernden krystallinischen Niederschlag von Herapathit.

7. Wässrige Lösungen neutraler Chininsalze werden durch Kalium- oder Ammoniumseignettesalz gefällt und geben meist nadel-förmige, häufig sternförmig gruppirte krystallinische Niederschläge. Mit Rhodankalium entstehen häufig anfangs anorphe Niederschläge, welche allmählig krystallinisch werden.<sup>3)</sup>

Ueber die Empfindlichkeit des Chinins gegen die wichtigeren Gruppenreagentien ermittelte Herr Jürgens, dass bei Anwendung von je 0,2 CC. einer Lösung in verdünnter Schwefelsäure Jodjodkalium in Verdünnung 1:20000 (Jodwasser 1:30000), Kaliumwismuth, Kaliumquecksilberjodid, Pikrinsäure, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure bei 1:20000, Bromwasser und Goldchlorid bei 1:10000, Platinchlorid bei 1:1000, Ferrocyankalium und Tannin bei 1:100 reagiren.

<sup>1)</sup> Zu wenig Chlorwasser lässt grünweissen Niederschlag entstehen, zu viel nur eine gelbe Färbung.

<sup>2)</sup> Mit Bromwasser, Ferrocyankalium und Borax erhielt Willard die Reaction bei 1:60000, mit Brom, Cyanquecksilber und Calciumcarbonat bei 1:500000.

<sup>3)</sup> In Bezug auf diese und andere mikrochemische Reactionen des Chinins und der Chinaalkaloide verweise ich auf Schrager Arch. f. Pharm. Jg. 1878 und Godefroy Ztschr. d. allg. Oesterreich. Apoth.-Ver. Jg. 1878.

Schmilzt man Chinin mit Aetzkali vorsichtig zusammen, so erhält man grasgrüne Schmelze. Chinidin verhält sich ebenso, Cinchonin und Cinchonidin geben blaugrüne, Cocain grüngelbe bis bläulichrosa, Apomorphin, Sabadillin, Thebain anfangs grünliche, später gelbbraune Schmelzen. Beim Chinin soll die Reaction mit 0,5 Milligr., beim Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin mit je 1 Milligr. gelingen (Lenz).

Wenn oben bereits von dem Niederschlage gesprochen, welchen Chinin mit Bromwasser giebt, so ist zu bemerken, dass es hier sehr auf die Menge des letzteren, auf Temperatur und dergl. ankommt. Mit sehr wenig Bromwasser kann Rothfärbung eintreten. Kocht man mit einem Ueberschuss, so erhält man, wenn letzteres verdunstet ist, prachtvoll grüne Fluorescenz (Eiloart).

§. 183. Von Chininsalzen ist namentlich das basische Sulfat als das meist angewendete beachtenswerth. Es krystallisirt in weissen, biegsamen, seiden-glänzenden Nadeln. ist in reinem Wasser schwer, in säurehaltigem leicht löslich. Weingeist von 0,85 sp. Gew. löst etwa sein gleiches Gewicht.

Ueber das Verhalten des Chinins in Gemengen mit Morphin siehe §. 235.

§. 184. **Conchinin** (Chinidin). Diese Base stimmt mit dem Chinin in den meisten Eigenschaften überein. Sie theilt namentlich die Reactionen gegen Chlorwasser und Ammoniak, die noch mit 0,00002 Grm. erhalten wird, sowie Chlorwasser, Blutlaugensalz und Ammoniak (letztere Reaction tritt stärker als beim Chinin hervor, gleichfalls noch bei 0,00002 Grm.; es kommt dabei oft zur Abscheidung von braunen Flocken). Sie zeigt ferner die alkalische Reaction in wässriger Lösung, die Fluorescenz, den bitteren Geschmack desselben u. s. w.

Chloroformlösungen von Conchinin färben beim Schütteln mit wenig Chlorwasser dieses violettroth (Bromwasser ebenso). Zusatz von Ammoniak giebt dann gleichfalls grüne Mischungen. Chinin verhält sich ähnlich, scheint aber weniger empfindlich gegen das Reagens zu sein. Cinchonidin und Cinchonin theilen die Reaction nicht. Gegen conc. Schwefelsäure, Kaliumchlorat und Ammoniak verhält sich Conchinin dem Chinin ähnlich.

Die Hauptunterschiede zwischen Chinin und Conchinin liegen in der grösseren Neigung des letzteren aus alkoholischen und ätherischen Lösungen sich beim Verdunsten krystallinisch abzuscheiden, in dem Verhalten gegen das Licht (Conchinin wirkt rechtsdrehend), in der geringeren Löslichkeit des Conchinins in wässrigem Ammoniak.

Es löst sich bei 10° C. in 76,4 Theilen Aether und 19,7 Theilen Alkohol von 80°<sub>100</sub>. Seine Chlorwasserstoffverbindung ist in 325 Theilen Aether (bei 10°), (die des Cinchonidins weit leichter löslich). Petroleumäther löst nur das amorphe Conchinin und auch das nur sehr spärlich.

Von Chinin und Cinchonidin unterscheidet sich das Conchinin dadurch, dass es durch Seignettesalz nicht gefällt wird, vom Cinchonin aber insofern, als in seinen neutralen Lösungen (höchstens bei 1:200) eine genau neutralisirte Lösung von Jodkalium weissen pulverig-krystallinischen Niederschlag hervorbringt.

In Lösungen in je 1 Tropfen schwefelsäurehaltigen Wassers (1:80) wurden von Hartge Niederschläge erhalten mit Jodkalium, Pikrinsäure, Kaliumquecksilberjodid bei 1:20000; mit Kaliumwismuthjodid, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Goldchlorid, Kaliumkadmiumjodid bei 1:10000; mit Tannin, Bromkalium, Quecksilberchlorid bei 1:5000, mit Platinchlorid bei 1:1000; mit Kaliumbichromat, Ferrocyanium bei 1:200, mit Rhodankalium erst in etwas concentrirter Lösung.

§. 185. **Cinchonin** unterscheidet sich vom Chinin (resp. Conchinin) durch folgende Eigenthümlichkeiten:

Es krystallisirt (aus alkoholischer Lösung) leicht in Nadeln des zwei- und eingliedrigen Systems. Auch aus wässrigen Lösungen seiner Salze wird es durch Basen in wasserfreien Krystallen abgeschieden. Es ist sublimirbar bei 220°; geschmolzen bei 150° C., erstarrt es beim Erkalten wieder krystallinisch. Es ist rechtsdrehend. In Wasser löst es sich schwer<sup>1)</sup> (bei + 10° in 3810 Theilen und in 2500 siedendem). Weingeist von 0,95 sp. Gew. nimmt nach Parfenow  $\frac{1}{2500}$  auf, solcher von 0,852 sp. Gew. löst bei + 20° C. 0,79%<sup>o</sup>, bei Siedehitze bedeutend mehr, so dass die kochend gesättigte Lösung beim Erkalten einen Theil des Alkaloides (krystallinisch) abscheidet. Absoluter Alkohol nimmt bei 17° C. 0,8%<sup>o</sup> auf. Aether von 0,7305 sp. Gew. löst bei + 20° C. 0,29%<sup>o</sup> (nach Hesse). Parfenow brauchte 1181 Th. alkoholfreien Aethers, um 1 Th. Cinchonin zu lösen, desgl. 371 Th. absol. Chloroform. Chloroform löst nach Oudemans 0,28%<sup>o</sup>, alkohohaltiges mehr. Petroleumäther löst nur, solange es amorph. Spuren, Benzin löst es in der Wärme, scheidet aber beim Erkalten fast sämtliches Cinchonin krystallinisch ab. Die wässrigen Lösungen der Cinchoninsalze fluoresciren nicht.

Cinchonin, in Chlorwasser gelöst, wird mit Ammoniak weiss gefällt, die grüne Farbe, die Chinin und Conchinin zeigen, bleibt aus; ebenso giebt Cinchonin die Reaction mit Chlorwasser, Blutlaugensalz und Ammoniak nicht. Vergl. auch §. 182.

Ueber das Verhalten gegen Platinkaliumcyanür, Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure<sup>2)</sup> u. s. w. ist schon bei den Gruppenreagentien die Rede gewesen. Die Empfindlichkeit der Reagentien ist folgende: Kaliumquecksilberjodid giebt selbst noch in  $\frac{1}{10}$  CC. einer Solution 1:600000 Opalescenz. In Portionen von  $\frac{1}{10}$  CC. bewirkt Phosphormolybdänsäure bei 1:500000 Opalescenz, bei 1:400000 giebt sie schwache, bei 1:200000 deutliche Trübung. Ebenso wirkt Kaliumwismuthjodid. Pikrinsäure giebt bei 1:200000 geringe, bei 1:100000 deutliche Trübung, die bei Ueberschuss des Reagens schwindet. Goldchlorid giebt bei 1:200000 erkennbare, bei 1:100000 schwache Trübung. Kaliumkadmiumjodid liefert bei 1:500000 starken Niederschlag, bei 1:100000 erst allmählig eine Trübung. Gerbsäure bewirkt bei 1:40000 erst nach etwa einer Minute schwache Trübung. Quecksilberchlorid wirkt nur bei 1:10000 noch schwach, Palladiumchlorür und Platinchlorid bei 1:500, ersteres höchstens noch bei 1:1000. Kaliumbichromat giebt auch in Solutionen 1:500 keine

<sup>1)</sup> Dagegen ist das basische Sulfat weit leichter als das des Chinin in Wasser löslich.

<sup>2)</sup> Gallussäure präcipitirt nicht.

Trübung mehr. Bei allen diesen Proben war das Alkaloid in verdünnter Schwefelsäure (1:50) gelöst. Jodtinctur fällt aus den salzsäuren Lösungen des Cinchonins braunen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Auch Jod in Jodkaliumsolution präcipitirt (1:500000). Letzterer Niederschlag wird durch unterschwefligsaures Natron entfärbt und Cinchonin daraus abgeschieden.

Sonstige Reactionen:

1. Ueberjodsäure wird durch Cinchonin unter Abscheidung von Jod zerlegt.

2. Chlorkadmium giebt weissen, krystallinisch werdenden Niederschlag.

3. Gelbes Blutlaugensalz (es darf kein Ueberschuss an Säure vorhanden sein) gelblich weissen Niederschlag, der beim Erwärmen verschwindet und nach dem Erkalten wiederum (krystallinisch) auftritt (Chinin soll nur amorphen Niederschlag geben). In Lösungen 1:500 bleibt er aus.

4. Rhodankalium fällt (aus wässriger Lösung) weissen käsigen Niederschlag, beim Stehen krystallinisch werdend, beim Erhitzen sich lösend, in Alkohol leichtlöslich. Auch dieser Niederschlag entsteht bei 1:500 nicht mehr.

Die Reaction gegen Rhodankalium verwenden Stoddart und Schrage zu einer Unterscheidung der verschiedenen Chinaalkaloide. Man soll einen Tropfen der neutralen Alkaloidsalzlösungen auf dem Objectträger mit wenig sehr conc. Rhodankaliumlösung (1:1) zusammenbringen und nach Ueberdecken mit dem Deckgläschen ca. 30 Minuten stehen lassen. Es sollen dann Chininsalze isolirte sternförmige Drusen aus spiessigen Krystallen, Cinchoninsalze Gruppen fächerförmiger Drusen aus derberen Krystallnadeln bilden, welche allmählig das Gesamtbild eines „Equisetum oder einer Grasfläche“ darbieten. Conchininsalze geben ölige, allmählig erstarrende Tröpfchen, perlschnurartig an einander gereiht.

5. Fünffach-Schwefelkalium fällt weissen Niederschlag.

6. Leimlösung wird durch Cinchonin nicht präcipitirt.

§. 186. Cinchonidin hat bisher gleichfalls noch keine charakteristischen Farbenreactionen erkennen lassen. Dass es, ebenso wie Chinin, durch Seignettesalz gefällt wird (bei 1:1000), wurde schon hervorgehoben. Durch diese Eigenthümlichkeit und sein Linksdrehungsvermögen unterscheidet es sich von dem isomeren Cinchonin. Vom Chinin kann es auch dadurch unterschieden und getrennt werden, dass es eine leichtlösliche Herapathitverbindung giebt.<sup>1)</sup> Beim Verdunsten seiner Chloroformlösungen hinterbleibt Cinchonidin häufig in Prismen und Nadeln. Hinsichtlich seiner Empfindlichkeit gegen Gruppenreagentien ermittelte Thielick, dass

<sup>1)</sup> Vergl. über die Umstände, unter denen der Versuch zweckmässig ausgeführt wird, Parfenow's „Chem. pharm. Untersuch. der braunen Chinarinden der Dorpater Sammlung“. Diss. Dorpat 1885.

aus je einem Tropfen Lösung in verdünnter Schwefelsäure (1:80) durch Jodjodkalium und Kaliumquecksilberjodid noch  $\frac{1}{200000}$  Grm., durch Pikrinsäure (bald kryst. werdender Niederschlag), Kaliumwismuthjodid, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumkadmiumjodid, Gerbsäure, Brombromkalium noch  $\frac{1}{100000}$  Grm., Goldchlorid  $\frac{1}{20000}$  Grm., Platinchlorid, Rhodankalium  $\frac{1}{10000}$ , Kaliumbichromat  $\frac{1}{5000}$ , Quecksilberchlorid  $\frac{1}{200}$  Grm. gefällt werden. Vergl. auch §. 182.

Bei Fröschen bewirkten 5 Milligr. Verlangsamung und Unregelmässigkeiten der Respiration und erst 10—15 Milligr. den Tod durch Respirationslähmung.

§. 187. Eine Trennung des Chinins vom Strychnin kann mit Hilfe der leichteren Löslichkeit des ersteren in absolutem Alkohol geschehen, in concentrirteren Lösungen auch auf Grundlage der Fällbarkeit des Chinins aus mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen durch saures kohlensaures Natron. Letzterer Umstand könnte auch benutzt werden, wenn Chinin von Brucin getrennt werden sollte. Conchinin verhält sich auch hier im Ganzen dem Chinin ähnlich, doch ist hier das verschiedene Verhalten gegen Petroleumäther in Betracht zu ziehen, welches möglicherweise wie zur Unterscheidung des Chinins von Conchinin und Cinchonin auch bei der des Cinchonins und Conchinins vom Strychnin und Brucin Benutzung finden könnte. Uebrigens kann Strychnin und Brucin vom Cinchonin auch auf Grundlage der Neigung des letzteren, aus kalter schwefelsaurer Lösung durch saures kohlensaures Natron sogleich gefällt zu werden, getrennt werden. Ueber die Trennung der Chinaalkaloide vom Curarin ist das Nöthige schon früher hervorgehoben. (Vergl. §. 158, 161 und 178.)

§. 188. Die Beständigkeit der Chinaalkaloide ist jedenfalls bedeutend geringer als die des Strychnins. Schon nach kurzer Zeit zersetzen sich die wässrigen Lösungen ihrer Salze, oft unter Braunwerden und Abscheidung brauner Massen.

Indessen liess sich doch aus Mischungen von 0,02 Grm. Cinchoninsulfat in 100 CC. Blut nach einem Monat Alkaloid wiedergewinnen. Conchinin widerstand in Mischungen mit Harn, Blut und Speisebrei bei Zimmertemperatur 10 Wochen, in Thierleichen  $4\frac{1}{2}$  Wochen zum Theil der Fäulniss, Cinchonidin in künstlichen Mischungen mit Blut, Harn, Speisebrei ca. 6 Wochen.

§. 189. Das in Chininfabriken als Nebenprodukt gewonnene und hie und da in der Medicin benutzte Chinioidin kann als ein Gemenge von Diconchinin, Dicinchonin und anderen Alkaloiden angesehen werden. Aus älteren Proben der Substanz kann man mitunter durch Benzin etc. noch krystallinische Alkaloide ausziehen; Chinioidin ist braun, in reinem Wasser unlöslich, in schwefelsäurehaltigem leicht löslich, auch in Alkohol und Aether löslich. Beim Neutralisiren der sauren wässrigen Lösung fällt es theilweise ans. Aus saurer Lösung lässt es sich mittelst Benzin etc. nicht völlig fort-

nehmen, nach dem Neutralisiren mit Ammoniak kann man einen Theil in Benzin überführen. Es schmeckt intensiv bitter. Ueber das Verhalten gegen Phosphormolybdänsäure etc. siehe §. 159. Ueber ein chininoidartiges Ptomain vergl. §. 163.

### Caffein (Thein) und Theobromin.

§. 190. Aehnliche Gründe als diejenigen, welche zur Aufnahme der Chinaalkaloide veranlassten, werden auch eine kurze Besprechung dieser in einzelnen Genuss- und Heilmitteln vorkommenden Pflanzenbasen rechtfertigen, trotzdem auch sie, wenigstens bei höheren Thieren, erst in verhältnissmässig bedeutenden Dosen Vergiftungssymptome veranlassen. Ueber ihre Schicksale nach Einführung in den Thierkörper wissen wir Folgendes:

Strauch hat<sup>1)</sup> einige Versuche vorgelegt, die bei Anwendung sehr grosser Caffeinmengen Uebergang des Alkaloides in den Harn beweisen. Man hat diese und einige Mittheilungen von Schwengert benutzt, um die Meinung zu begründen, dass jeder Caffee- oder Theetrinker im Harn Alkaloid haben müsse. Es ist aber nach Experimenten Neubauer's und Almén's, die ich wiederholt habe, als bewiesen anzusehen, dass die gewöhnlich consumirten Dosen von Caffee und Thee kein Caffein in den Harn bringen. Die scheinbaren Widersprüche, welche uns hier entgentreten, sind durch eine auf meinen Rath von Schneider<sup>2)</sup> ausgeführte Arbeit gehoben. Letztere beweist, dass kleinere Mengen Caffein im Körper von Katzen und Menschen verschwinden (bei gew. Lebensweise war bei einem Manne von 55 Kilo Körpergewicht nach 0,3 Grm. kein Caffein im Harn aufzufinden, ebenso bei einer Katze von 3100 Grm. Gew. nach 0,02 Grm. noch nicht); sobald aber eine gewisse Grenze überschritten, tritt der Ueberschuss des Alkaloides im Harne wieder auf. Gesteigerte Diurese bewirkt, dass weniger Caffein im Körper zersetzt wird. Die Abscheidung unzersetzten Caffeins beginnt bald nach der Einführung in den Körper (nach 0,3 Grm. und bei Diurese in der zweiten Stunde), vollendet sich aber auch recht bald (5—6 Stunden). In den Faeces war Caffein, auch wenn grössere Mengen eingenommen wurden, nicht aufzufinden. Aehnlich war es nach Genuss von Caffee und Thee. Nach einem Aufguss auf 20,5 Grm. Caffee (ca. 0,25 Grm. Caffein) hatte ein erwachsener Mensch kein Caffein im Harn, nach 34 Grm. Caffee (ca. 0,4 Grm. Caffein) wohl, nach einem Aufguss (360 CC.) auf 2,5 Grm. Theeblätter (0,05 Grm. Caffein) war der Harn caffainfrei, nach 900 CC. Aufguss auf 5 Grm. Blätter (ca. 0,1 Grm. — Diurese) enthielt der Harn der ersten 6 Stunden (1000 CC.) geringe Mengen, nach 1500 CC.

<sup>1)</sup> Vierteljahrsschr. f. pr. Pharm. Bd. 16, p. 174. Vergl. auch Coppola im Chem. Centrbl. Jg. 1887, p. 1209.

<sup>2)</sup> „Ueber die Schicksale des Caffeins und Theobromins im Thierkörper und den Nachw. des Morphins im Harn“. Diss. Dorpat 1884. Vergl. auch Dragendorff in d. Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1884.

Aufguss auf 10 CC. Thee (0,2 Grm. Alkaloid) reichlich unzersetztes Caffein.

In Bezug auf das Theobromin hat Schneider Aehnliches ermittelt, nur insofern ist hier ein Unterschied zu bemerken, als das schwerlösliche Theobromin langsamer vom Darne aus resorbiert wird und deshalb, wenn grössere Mengen eingenommen worden sind, der Harn länger theobrominhaltig bleibt. Nach 0,2 Grm. Theobromin wurde bei einem Erwachsenen bei gew. Lebensweise der Harn frei von Theobromin, bei Diurese und nach 0,3 Grm. theobrominhaltig gefunden.

Caffein (Thein, Guararin) ist bisher ausser in den Samen und Blättern der Caffee pflanze (Caffeebohnen durchschnittlich =  $1,2\%$ ), in den Blättern des Theestrauches ( $1,5-4\%$ ), auch in den Früchten der *Paullinia sorbilis* Mart. und der daraus angefertigten Guarana ( $1-5\%$ ), in den Blättern und jüngeren Zweigen der *Ilex paraguayensis* Hook. (Paraguay-Thee =  $0,5-0,8\%$ ), und *Ilex Cassine* ( $0,122\%$ ), der Colanuss (Samen der *Cola acuminata* R. Br. =  $2\%$ ); Theobromin vorläufig nur in dem Samen der Cacaopflanze, den sogenannten Cacaobohnen (durchschnittlich  $2\%$ ), nachgewiesen.

§. 191. Für diese beiden mit einander homologen und nah verwandten Alkaloide ist die grosse Neigung beachtenswerth, bei erhöhter Temperatur zu sublimiren, ferner die geringe Neigung, die sie besitzen, sich mit Säuren zu Salzen zu combiniren.

Letztere Eigenschaft ist für uns praktisch von Wichtigkeit. Wollten wir versuchen, nach der von mir empfohlenen Abscheidungsmethode diese Alkaloide ähnlich den Strychnos- und Chinaalkaloiden zu isoliren, so würden wir nicht unseren Zweck erreichen. Eine saure wässrige Lösung von Caffein giebt, wenn sie mit Benzin oder Chloroform oder Amylalkohol mehrmals extrahirt wird, schliesslich alles Alkaloid an letztere Flüssigkeiten ab. Theobromin geht weder aus saurer noch alkalischer Lösung in Benzin über. Theobromin ist in dieser Flüssigkeit fast unlöslich. Sowie man anstatt derselben eine Flüssigkeit wählt, die Theobromin (in der Wärme) löst, am besten Amylalkohol oder auch Chloroform, so erreicht man mit saurer wässriger Lösung (nicht ammoniakalischer) ganz ähnliche Erfolge wie beim Caffein. Unterbleibt die Extraction der sauren wässrigen Flüssigkeit mit Benzin etc., dann allerdings würde Caffein auch aus alkalischer Lösung in die bezeichneten Lösungsmittel überwandern. Caffein und Theobromin würden demnach auch bei Benutzung der von mir für Strychnin und andere Alkaloide empfohlenen Abscheidungsmethode nicht zu Verwechslungen Veranlassung bieten. Wollen wir Caffein aufsuchen, so haben wir uns an die Benzinlösung zu halten, die bei der Ausschüttelung des aus dem Object dargestellten sauren wässrigen Auszuges erlangt wird. 0,00005 Grm. in 600 CC. Harn können so noch erkannt werden. Es ist höchst

charakteristisch, wie sehr geneigt das Caffein ist, sich aus der Chloroform- oder Benzinlösung, selbst beim Verdunsten in der Wärme, in langen nadelförmigen Krystallen abzuscheiden. Soll auch auf Theobromin Rücksicht genommen werden, so würde man nach der Reinigung jenes sauren Auszuges mit Benzin eine Extraction mit Chloroform vornehmen.<sup>1)</sup> 0,001 Grm. Theobromin in 100 CC. Harn kann so noch nachgewiesen werden. Das genannte Lösungsmittel hinterlässt Theobromin beim Verdunsten mitunter krystallinisch; es bleibt aber lange nicht so schön krystallisirt zurück als Caffein. Durch Petroleumäther werden beide Alkaloide weder der sauren noch alkalischen Lösung entzogen.

Vermuthet man in ein und demselben Untersuchungsobjecte nur Caffein und Theobromin, so möge man zuerst durch Ausschütteln der sauren Auszüge mit Petroläther eine Reinigung derselben vornehmen, dann ammoniakalisch machen, Caffein mit Benzin extrahiren, darauf wieder ansäuern und nun Theobromin mit Chloroform ausschütteln.

§. 192. Das Caffein kann an folgenden Eigenschaften erkannt werden:

Es krystallisirt in weissen nadelförmigen Massen (6seitigen Säulen), schmeckt schwach bitter, reagirt kaum alkalisch, schmilzt bei 177,8° C., sublimirt bei 184,7° ohne Zersetzung und ohne charakteristischen Geruch zu verbreiten.<sup>2)</sup> Es löst sich in kaltem (in 98 Theilen), leicht in heissem Wasser, krystallisirt aus dieser Lösung wasserhaltig. Weingeist von 85<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Tr. löst 4°<sub>0</sub> (bei 20° C.), wasserfreier Alkohol nimmt weniger auf. Aether löst etwa 0,33<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Benzin, Amylalkohol und Chloroform lösen beträchtliche Mengen.

Verdünte Säuren lösen Caffein, die Lösungen werden durch Kali etc. nicht getrübt; Ammoniak und verdünnte Kalilauge nehmen sogar mehr Caffein als reines Wasser auf.

Caffein mit Chlorwasser (oder einem Gemisch von verdünnter Salzsäure und chloresurem Kali) erwärmt, so dass die Flüssigkeit allmählig verdunstet, hinterlässt eine rothbraune Masse, welche mit Ammoniak eine prachtvoll purpurviolette Farbe annimmt. Am besten verdunstet man, wenn kleine Mengen vorhanden sind, die mit Chlorwasser<sup>3)</sup> erhaltene Flüssigkeit in einem Uhrgläschen nicht auf dem Wasserbade, sondern im Luftbade. Sollen sehr kleine Mengen aufgefunden werden, so kann man das Chlorwasser auch bei Zimmertemperatur verdunsten lassen, dann kurze Zeit im Luftbade bei 100° erwärmen. Auf den Rückstand lässt man sehr verdünnte Ammoniakflüssigkeit einwirken, um die Rothfärbung zu erlangen. Auch mit einer Lösung von Strontiumacetat kann man

<sup>1)</sup> Auch hier müssen mehrmals neue Mengen des Chloroforms angewendet werden, denn es löst auch nur ziemlich wenig des Alkaloides auf einmal.

<sup>2)</sup> Beim Breuen der Caffeebohnen geht das Caffein nur zu circa  $\frac{1}{3}$  fort; in schwarzem Caffee, wie derselbe z. B. bei Alkaloidvergiftungen als Antidot gereicht wird, kann man nach meiner Methode das Caffein leicht darthun.

<sup>3)</sup> Von Chlorwasser darf kein grösserer Ueberschuss angewendet werden, Die Chlormenge desselben sollte nicht das  $1\frac{1}{2}$ - bis 3fache der Caffeinmenge übersteigen. Unter diesen Umständen kann man noch Reactionen mit 0,000025, a 0,00001 Grm. Caffein erlangen.

sie erhalten. Ueberschuss von Ammoniak hebt die Reaction wieder auf. Wird Caffein mit rauchender Salpetersäure erwärmt und dann die Flüssigkeit vorsichtig verdunstet, so hinterbleibt ein rothgelber Rückstand, der sich gegen Ammoniak wie der vorige verhält. Verdünnte Salpetersäure giebt, je nach der Concentration, verschiedene Zersetzungsprodukte. Die ersterwähnte Caffeinreaction ist bei Gegenwart von Brucein und Emetin gestört. Strychnin hindert nicht, so dass noch 0,00005 Grm. Caffein bei Gegenwart von 0,0005 Grm. Strychnin nachzuweisen sind (conf. §. 168).

Sonstige Reactionen:

1. Aus concentrirten Lösungen des Caffeins fällt salpetersaures Silberoxyd weissen, kugelig-krystallinischen Niederschlag.
2. Sublimat fällt ebenfalls, wie schon früher angezeigt, Krystallmassen, die sehr charakteristisch sind. Mit den getrockneten Krystallen lässt sich später auch die Murexidprobe machen.
3. Chlorpalladium fällt gelben, schuppigen Niederschlag.
4. Alkoholische Lösung von Caffein giebt mit Quecksilbercyanid krystallinischen Niederschlag.

§. 193. **Theobromin** bildet ein farbloses Krystallpulver (2 und 2gliedr. Syst.). Es ist bitterer als das Caffein, sublimirt zwischen 290—295° C., ist selbst in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform schwer löslich und in warmem Amylalkohol etwas leichter, in Petroleumäther nicht löslich. Treumann bestimmte die Löslichkeit in heissem Wasser zu 1 : 148,5, in kaltem 1 : 1600, in siedendem abs. Alkohol 1 : 422,5, in kaltem 1 : 4284, in siedendem Chloroform 1 : 105.

In verdünnten Säuren löst es sich; seine Salze werden schon durch Wasser zerlegt.

Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält es sich ganz so wie Caffein.

Sonstige Reactionen:

1. Mit verdünnter Schwefelsäure und Bleisuperoxyd (nicht zu lange) gekocht, soll es eine (filtrirt) farblose Flüssigkeit geben, welche die Haut rothbraun färbt und mit Magnesia indigblaue Farbe annimmt(?)
2. Kochendes Barytwasser entwickelt kein Ammoniak aus Theobromin.
3. Salpetersaures Silberoxyd verhält sich im Allgemeinen gegen Theobromin ebenso wie gegen Caffein. Sublimat giebt zwar auch einen Niederschlag, doch muss alkoholische Lösung des Theobromins angewendet werden.

Zu Mischungen mit Harn, Blut, Speisebrei etc. widerstanden Theobromin und Caffein bei Zimmertemperatur 6 Wochen lang der Fäulniss.

### Piperin und Cubebin.

§. 194. Auch diese Stoffe haben wir hauptsächlich nur deshalb hier zu betrachten, weil sie uns zufällig einmal bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung aufstossen könnten. Bekanntlich macht das Piperin einen Bestandtheil des schwarzen (ca. 2,5 $\frac{0}{10}$ ), weissen

und langen Pfeffers aus. Das Cubebin kommt in den als Arzneimittel benutzten Cubeben (unreife Beeren der *Cubeba officinalis* Miq.) vor. Letzteres ist stickstofffrei, nicht giftig und überhaupt nur hier aufgeführt, weil es ähnlich einzelnen Alkaloiden abgesehen werden kann und mit einzelnen derselben in der Reaction gegen Schwefelsäure Uebereinstimmung zeigt.<sup>1)</sup>

§. 195. Das Piperin ist ebenfalls eines derjenigen Alkaloide, bei denen bei Befolgung meiner Abscheidungsmethode keine Gelegenheit zu Verwechslungen mit Strychnin etc. geboten ist. Einmal ist dasselbe selbst in säurehaltigem Wasser äusserst schwer löslich, so dass kaum Spuren dieses Alkaloides in Lösung gehen werden, wenn man das Object einer gerichtlich-chemischen Untersuchung mit verdünnter Säure behandelt. Sodann aber würden die geringen Mengen des Alkaloides, die etwa in der sauren wässrigen Flüssigkeit gelöst oder suspendirt wären, durch Schütteln derselben mit Benzin, Amylalkohol, Chloroform oder schwieriger mit Petroleumäther entzogen werden.

Wollte man das Piperin aufsuchen, so müsste man den in saurem Wasser unlöslichen Rückstand des Objectes trocknen, pulvern, mit Alkohol von 90 bis 95<sup>o</sup> Tr., der es leicht löst, heiss ausziehen, die

<sup>1)</sup> An dieser Stelle mag noch des Salicins, des glycosidischen Bestandtheiles verschiedener Weidenrinden, gedacht werden. Auch dieses, sowie seine Zersetzungsprodukte Saligenin und Saliretin, werden durch concentrirte Schwefelsäure (ziemlich schnell) intensiv roth gefärbt und könnten mit einigen Alkaloiden verwechselt werden. Das Salicin geht, wo es in wässriger Flüssigkeit vorliegt, in Petroleumäther, Benzin und Chloroform nicht über, weder wenn die Flüssigkeit sauer, noch wenn sie alkalisch reagirt. Von Amylalkohol wird es sowohl saurer, wie auch alkalischer Lösung in kleiner Menge entzogen. Es kann durch den charakteristischen Geruch nach salicyliger Säure, den es beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (c. 1 : 4) und chromsaurem Kali giebt, auch mit Vanadinschwefelsäure, gegen die es sich dem Solanin ähnlich verhält, erkannt werden. Gelingt es, etwas der entstandenen salicyligen Säure abzudestilliren, so kann diese dadurch constatirt werden, dass man eine Spur neutralen Eisenchlorides zusetzt. Die Flüssigkeit muss violett gefärbt werden. Die Färbung mit der Schwefelsäure tritt auch bei Gegenwart von wenig Salpetersäure ein, aber meist erst im Verlauf einiger Minuten. Eine Verwechslung mit Brucin ist schon deshalb nicht gut möglich. Vom Veratrin unterscheidet sich Salicin, abgesehen von den bereits angedeuteten Differenzen, auch noch durch das Verhalten gegen concentrirte Salzsäure, die beim Salicin keine solche Veränderungen wie beim Veratrin veranlasst (§. 222). Mit Fröhde'schem Reagens giebt Salicin schön violettblaue Lösung, deren Farbe viel beständiger ist, als die des Morphins. Mit Selenschwefelsäure und Alkoholschwefelsäure färbt es sich, dem Solanin ähnlich, roth, doch geht die Färbung mit Selenschwefelsäure schneller vorüber und bei der Alkoholschwefelsäure ist sie von einer Trübung begleitet. Lösung von Ammoniumvanadat im Schwefelsäuretrihydrat (1 : 1000) giebt mit Salicin nur hellrosa Färbung. (Unterschied von Solanin.) — Populin wird ebenfalls durch Schwefelsäure roth und durch Fröhde'sches Reagens violettroth gefärbt, doch nicht so lebhaft als Salicin. Aus einem sauren Auszuge von Pappelrinde (im Frühjahr gesammelt) kann man durch Behandlung, wie sie zur Isolirung von Alkaloiden vorgeschrieben worden, das Populin durch Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol und Chloroform entnehmen.

filtrirte Tinctur unter Zusatz von Aetzkalk zur Trockne bringen und den hier erhaltenen Rückstand wieder mit Alkohol (Benzin) extrahiren. Beim Verdunsten seiner Lösungen hinterbleibt P. krystallinisch.

Das Piperin krystallisirt aus Alkohol etc. in gelblichen Krystallmassen, die dem rhombischen Systeme angehören. Es reagirt neutral und zeigt erst nach längerer Zeit im Munde scharfen Geschmack, den die alkoholische Lösung sogleich äussert. Es ist in Aether schwer löslich.

Ueber das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, Fröhde's Reagens und Vanadinschwefelsäure ist schon früher die Rede gewesen.

Eine andere Reaction besteht nach Hager darin, dass man Piperin in einem Kölbchen mit einigen Tropfen 40% Salpetersäure befeuchtet, erwärmt und das mit neuen Säuremengen so oft wiederholt, bis sich das Piperin in eine dunkle, ölige Masse verwandelt hat. Man setzt nach dem Erkalten einige Tropfen Kalilauge hinzu und erhitzt, indem man die abdestillirenden, nach Ammoniak und Pfeffer riechenden, Dämpfe in Wasser leitet. Aus der so erlangten alkalisch reagirenden Lösung scheiden sich, wenn sie hinreichend gesättigt ist, farblose Krystalle ab, während Jodjodkalium braunen, Phosphormolybdänsäure hellgelben, in Ammoniak hellblau löslichen, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Kaliumquecksilberjodid weissen, Kaliumkadmiumjodid gelatinösen Niederschlag in ihr hervorrufen. Platinchlorid, Goldchlorid, Rhodankalium und Phenol fällen nicht, Pikrinsäure und Bromwasser geben vorübergehende Trübungen.

Das Piperidin, welches durch Behandlung mit warmer alkoholischer Kalilauge aus Piperin erhalten wird, ist eine starke, bei gew. Temperatur flüssige Base, welche auch wegen der Beziehungen, welche neuerdings zu anderen Alkaloiden und zum Pyridin erkannt wurden, unser Interesse in Anspruch nimmt. Es wird aus saurer Lösung durch Petroläther, Benzin und Chloroform nicht aufgenommen, wohl aber aus alkalischer. Beim Verdunsten seiner Petrolätherausschüttelung mit ätherischer Salzsäure hinterlässt es Krystalle, welche denen nicht unähnlich sind, die unter ähnlichen Bedingungen aus Coniin erhalten werden (§. 255 und 261). Aus wässrigen Lösungen (nicht aus säurehaltigen) 1:10000 wird es durch Kaliumwismuthjodid und Jodjodkalium gefällt, aber durch einen Ueberschuss wieder gelöst. Bei 1:1000 giebt es mit Kaliumquecksilberjodid allmählig krystallinisch werdenden, mit Kaliumkadmiumjodid amorphen Niederschlag, ersterer gleichfalls im Ueberschuss löslich. Mit der Mehrzahl der übrigen Gruppenreagentien wird es erst aus sehr concentrirten Lösungen gefällt. Mit concentrirter Schwefelsäure, Fröhde's Reagens und Vanadinschwefelsäure giebt es keine Farbenreactionen.

§. 196. Das Cubebin ist ebenfalls in Wasser sehr schwer löslich, geht aber beim Auskochen von Cubeben mit schwefelsäurehaltigem Wasser theilweise in die Abkochung über. Letzterer wird es, auch wenn sie sauer reagirt, durch Benzin, Chloroform, Amylalkohol, schwieriger durch Petroleumäther, entzogen. Nach dem Verdunsten hinterbleibt Cubebin als weisser oder gelblicher Rückstand. Es

schmilzt bei 100—105°, ist in Weingeist in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Sein Verhalten gegen Schwefelsäure ist bereits besprochen. Meistens wird Cubebin in Begleitung von Cubebenöl vorkommen. Ueber dieses siehe §. 46.

Auch der grössere Theil des Cubebins müsste, wenn er abgetrennt werden sollte, in dem mit säurehaltigem Wasser erschöpften Rückstände des Objectes, ähnlich wie das Piperin, aufgesucht werden.

Ein Uebergang des Cubebins in das Blut und eine Abscheidung desselben durch den Harn ist durch Bernatzik bewiesen worden.

### Berberin, Hydrastin und Oxyacanthin

§. 197 will ich ebenfalls wegen ihrer Verbreitung in Pflanzen, deren Theile hie und da zu arzneilichen Zwecken benutzt werden<sup>1)</sup>, (Wurzel von *Berberis vulgaris* L. und *Radix Columbo*, d. i. Wurzel von *Cocculus palmatus* De C., ferner Wurzel der *Hydrastis canadensis* L. und *Xanthorrhiza apiifolia* Herit. und vielen anderen) hier anschliessen.

Die ursprünglich als Xanthopikrit und Hydrastia benannten Stoffe, auch das Junaicin sind als mit Berberin identisch erkannt. Der Name „Hydrastin“ kommt einem zweiten, in der *Hydrastis canadensis* nachgewiesenen, farblosen Alkaloide zu. Auch in der *Berberis vulgaris* kommt ein zweites farbloses Alkaloid, das Oxyacanthin, vor.

Bei Versuchen an Menschen und Katzen, welche Herr Dr. von Hirschhausen in meinem Laboratorium ausgeführt hat<sup>2)</sup>, fand er, dass Berberin vom Magendarmtractus aus nicht oder doch derart zersetzt resorbirt wird, dass seine Producte in den sog. zweiten Wegen, im Harn etc. nicht dargethan werden können. In den festen Faeces und im Verlaufe des Darmtractus lässt es sich leicht nachweisen. Selbst nach Subcutananwendung wird es (mit der Galle), soweit es unzersetzt bleibt, in den Darmtractus abgesondert. Dieses eigenthümliche Verhalten ist wohl bisher, ausser beim Oxyacanthin, wo Hirschhausen es wahrnahm, noch bei keinem Alkaloid beobachtet worden. In Mischungen mit Harn, Blut oder Speisebrei war Berberin nach 3 Wochen noch nachweisbar, in einer Katzenleiche nicht. Curci giebt an, dass das Berberin bei Thieren die Temperatur herabsetze, die Respirationsfrequenz anfangs steigere, später herabsetze, die Peristaltik des Darmes verringere. Das Oxyhaemoglobin werde nach Einführung von Berberin langsamer reducirt und durch Schwefelwasserstoff langsamer zersetzt. Nach Schurinoff scheine Berberin in den Harn überzugehen.

§. 198. Berberin geht aus der sauren wässrigen Lösung seiner Salze nicht in Benzin und nur spurweise in Chloroform über. Petroleumäther nimmt es überhaupt nicht auf. Wir

<sup>1)</sup> Ueber die Wirkung vergleiche Albers in Virchow's Arch. f. path. Anatom. Bd. 120, p. 304.

<sup>2)</sup> „Beitr. z. forens. Chemie der wichtigeren Berberideenalkaloide“. Diss. Dorpat 1884. Vergl. ferner Dragendorff in der Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1884. Vergl. auch Curci Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1887. Ref. p. 290.

würden, wenn wir das Berberin aufsuchen wollten, es vorzugsweise in den Ausschüttelungen der ammoniakalischen Auszüge durch Chloroform antreffen. Mischungen von Blut, Harn, Speisebrei mit 0,001 Gramm auf 100 CC. lassen es so noch auffinden. Wäre es in irgendwie grösseren Mengen vorhanden, so würde es sich schon durch seine gelbe Farbe zu erkennen geben.

Berberin krystallisirt wasserhaltig, giebt über  $100^{\circ}$  sein Wasser ab, schmilzt bei etwa  $120^{\circ}$  zu rothbrauner Harzmasse, kann bei höherer Temperatur sublimirt werden und reagirt neutral. Kaltes Wasser löst es schwierig, Alkohol leichter, Benzin schwer, Petroleumäther und Aether gar nicht. Die Lösungen besitzen kein Rotationsvermögen, sie schmecken bitter, die wässrige Lösung giebt das Alkaloid an Kohle ab und Alkohol entzieht es der letzteren wieder.

Mit vielen Säuren verbindet es sich zu in Wasser mit goldgelber Farbe löslichen Salzen. Diese sind meistens (besonders das Sulfat) in reinem Wasser leichter löslich, als in säurehaltigem. Aus den sauren Lösungen fällt Ammoniak das Alkaloid nicht, Kalihydrat fällt in braunen Harzklumpen.

Ueber das Verhalten des Berberins gegen Schwefelsäure und Erdmann'sches Reagens, Fröhde's Reagens und Vanadinschwefelsäure, welche letztere hier Beachtung verdient, ist bereits die Rede gewesen.

#### Sonstige Reactionen:

1. Eine alkoholische Lösung, mit Jodjodkaliumlösung versetzt, giebt einen grünglänzenden, flimmernden Niederschlag, in dem sich mikroskopische rothbraune, ins Violette spielende Krystalle von jodwasserstoffsäurem Berberin und farblose Krystalle von Bijodberberin nachweisen lassen; erstere polarisiren das Licht. Die Reaction erhielt v. Hirschhausen noch mit  $\frac{1}{100}$  Milligr. Berberin. Wenn hier allenfalls Verwechselungen mit Narcein möglich wären, so ist dies doch farblos.

2. In den Lösungen des salzsauren Berberins bringt Chlorgas anfangs rothe Färbung, dann braunen, flockigen Niederschlag hervor. Wie Kluge nachgewiesen hat, gelingt die Reaction am besten in den stark mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuerten Lösungen des Alkaloides, wenn ein grösserer Chlorüberschuss vermieden wird. Empfindlichkeit 1:250000. Hat man etwas grössere Mengen von Berberin als Rückstand auf dem Uhrglase, so färben sich diese oft direct beim Uebergiessen mit Chlor- und Bromwasser roth (ca.  $\frac{1}{100}$  Milligr.). Giebt man zu salzsaurer Lösung (30% HCl) des Berberins Bromwasser, so entsteht zuerst oft ein gelber Niederschlag und erst auf Zusatz von mehr Brom Rothfärbung.

3. Salpeter bewirkt in Schwefelsäuremischungen des Berberins nitunter violette Streifen, ebenso Kaliumbichromat (bei ca. 1 Milligr. erkennbar).

4. Selenensäure löst gelb, Zusatz von Schwefelsäure macht dann vorübergehend violett ( $\frac{1}{30}$  Milligr.).

5. Chlorsaures Kali fällt aus den Lösungen des salzsauren Berberins gelben voluminösen Niederschlag.

6. Gelbes Blutlaugensalz fällt grünlich-braune Nadeln, Rhodankalium grüngelben Niederschlag.

7. Sublimat fällt aus warmer alkoholischer Lösung nicht; beim Erkalten bilden sich gelbe Krystalle. (Verhalten in wässriger Solution vergl. §. 159 und im folgenden Absatz).

In Lösungen mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 80) bewirkten Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid Niederschläge mit  $\frac{1}{200}$  Milligr. Berberin; Platinchlorid, Gold-, Quecksilberchlorid, Pikrinsäure, Brombromkalium bei  $\frac{1}{100}$  Milligr., Kaliumbichromat und Tannin bei  $\frac{1}{50}$  Milligr.; Ferrocyankalium bei  $\frac{1}{20}$  Milligr.

Trennung von Strychnin, Cinchonin und Theobromin ist durch warmes Wasser, von Brucin und Piperin durch Petroleumäther, von Chinin, Conchinin und Cubebin durch Aether zu versuchen.

§. 199. Hydrastin lässt sich aus saurer und alkalischer wässriger Lösung durch Benzin und Chloroform ausschütteln. In Petroläther geht es aus saurer Flüssigkeit nicht über. Man kann letztere deshalb zunächst mit Petroläther zum Zweck einer Reinigung ausschütteln und dann das Hydrastin durch Benzin oder, wo dieses den Dienst versagt, durch Chloroform gewinnen.

Das Hydrastin löst sich in conc. Schwefelsäure farblos, beim Erwärmen (nach Lyons) violett werdend. Mischt man zu der gleichfalls farblosen Lösung desselben in Selensäure conc. Schwefelsäure, so tritt eosinrothe Färbung ein, die bald in Gelb, Grün etc. übergeht. Fröhde's Reagens löst grünbraun, mitunter bei sehr kleinen Mengen blassgrün, Vanadinschwefelsäure hellroth, in Orange übergehend ( $\frac{1}{50}$  Milligr.). Schwefelsäure und Salpeter geben gelbe (bei mehr Alkaloid nach Lyons blassrothe), Schwefelsäure und Bichromat goldgelbe, dann braune und grüne Färbungen. Mit Schwefelsäure und Mangansperoxyd erhielt Lyons kirsch-carmिनrothe Mischung. Schwefelsäure und Jodsäure giebt schnell carmoisin, dann blutrothe und orange Mischungen. Bringt man (Lyons) zu einer Lösung von Hydrastin etwas verdünnte Schwefelsäure und dann wenig verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, so zeigt sich nach Verschwinden der Manganfärbung intensiv blaue Fluorescenz. Salzsäure und Chlor- oder Bromwasser wirken nicht wie beim Berberin. Schwefelsäure und Bromwasser geben gelben Niederschlag, der sich mit orange Farbe wieder löst und nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden erst johannisbeerroth wird. Wird ein Tropfen einer Lösung des Hydrastins in verdünnter Schwefelsäure (1 : 80) angewendet, so geben Jodjodkalium, Pikrinsäure, Tannin bei  $\frac{1}{100}$  Milligr.; Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumkadmiumjodid bei  $\frac{1}{50}$  Milligr.; Kaliumwismuthjodid, Goldchlorid, Brombromkalium, Ferrocyankalium bei  $\frac{1}{20}$  Milligr.; Platinchlorid, Kaliumbichromat, Zinnchlorür bei  $\frac{1}{10}$  Milligr.; Quecksilberchlorid bei  $\frac{1}{2}$  Milligr. Niederschläge. In alkoholischer Lösung reagirt Jodjodkalium nicht wie beim Berberin.

Bei Thierversuchen fanden sich kleine Mengen des Hydrastins im Harn; im Magen, Dünndarm, Jejunum, Ileum, Dickdarm und den

Faeces war es nachzuweisen, nicht aber im Blute der Lunge, Leber, Milz. Der Fäulniss widerstand es in künstlichen Mischungen und Thierleichen ca. 3 Wochen lang, aber die Reaction mit Vanadinschwefelsäure, die sonst für Hydrastin recht brauchbar ist, darf hier nicht allein benutzt werden, weil sie auch bei hydrastinfreien fauligen Organen mitunter Rothfärbung ergiebt.

§. 200. Oxyacanthin kann man aus saurer Lösung nicht durch Petroläther und Benzin und nur schwer durch Chloroform, leicht aber durch Petroläther, Benzin, Chloroform aus ammoniakalisch gemachter ausschütteln.<sup>1)</sup>

Die anfangs gelbe Lösung des Oxyacanthins in conc. Schwefelsäure färbt sich nach mehrstündigem Stehen weinroth, auf Zusatz von Salpeter braunroth, von Bichromat gelbgrün. Vanadinschwefelsäure färbt schmutzig violett, Fröhde's Reagens tief violett ( $\frac{1}{20}$  Milligr.), später hellgrün. Chlorwasser löst blassgelb, Salzsäure und Chlorwasser gelblich, später röthlich werdend. Bromwasser giebt nur gelben Niederschlag. Unter den beim Hydrastin angegebenen Bedingungen füllen Kaliumquecksilber-, Kaliumwismuth- und Kaliumkadmiumjodid, Jodjodkalium, Tannin, Pikrinsäure  $\frac{1}{100}$  Milligr.; Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Platin-, Gold-, Quecksilberchlorid, Kaliumbichromat, Brombromkalium  $\frac{1}{50}$  Milligr.; Ferrocyankalium  $\frac{1}{20}$  Milligr.

Bei Thierversuchen konnte Hirschhausen O. nur im Magen-darmtractus und den Faeces nachweisen, nicht im Harn und den sog. zweiten Wegen.

Der Fäulniss widerstand in künstlichen Mischungen Oxyacanthin einige Wochen lang.<sup>2)</sup>

### E m e t i n.

§. 201. Der wirksame Stoff in der Brechwurzel (von *Cephaelis Ipecacuanhae* Willd.), ausserdem auch wohl noch in anderen brechenenerregenden Drogen vorhanden. Die officinelle Ipecacuanha enthält 3—3,8<sup>o</sup>/<sub>10</sub>.

Wenn auch Vergiftungen an Menschen bisher mit diesem Stoffe wohl nicht versucht worden sind, so kann derselbe dennoch hier nicht übergangen werden, da er in Form von Brechmitteln häufig gerade bei vermutheten Vergiftungen dargereicht wird und leicht bei Untersuchung des Erbrochenen, welches ja bei so manchen Vergiftungsuntersuchungen ein wichtiges Object bildet, abgeschieden werden könnte.<sup>3)</sup> In derartigen Fällen könnte es zu der Vermuthung Anlass bieten, dass eine Vergiftung mit einem andern Alkaloide vorliege.

<sup>1)</sup> Durch Aether und Essigäther lassen sich Berberin, Oxyacanthin und Hydrastin nicht ausschütteln.

<sup>2)</sup> In den Knollen einzelner Corydalisarten kommt Berberin neben Corydalin vor.

<sup>3)</sup> Einen solchen Fall siehe meine Beitr. z. ger. Chem., p. 194.

§. 202. Diese Befürchtung gewinnt umso mehr an Bestand, als das Emetin nach den von mir angegebenen Abscheidungsmethoden gewonnen werden kann. Während es in saurer wässriger Lösung sich dem Gelöstwerden durch Petroleumäther, Benzin, Chloroform, Amylalkohol widersetzt, geht es aus alkalisch gemachter Lösung leicht in die letztgenannten Flüssigkeiten über. Es wäre demnach zunächst bei Einhaltung des im §. 161 besprochenen Ganges Gelegenheit zu Verwechslung mit Strychnin, Brucin, Chinin, Veratrin etc. geboten. Um einer solchen Verwechslung vorzubeugen, ist beachtenswerth, dass das Emetin in absolutem Alkohol und nach Podwyssotzki auch in Aether leicht löslich ist und dadurch von Strychnin sich trennen liesse. Es wird ferner, wo es mit Hülfe von Schwefelsäure in Wasser gelöst worden ist, aus dieser Lösung durch Ammoniak sogleich gefällt, und im Ueberschuss desselben nicht gelöst, was zur Trennung von Brucin Gelegenheit bietet. Vom Chinin unterscheidet es sich dadurch, dass es mit Chlorwasser und Ammoniak behandelt nicht grün wird, vom Veratrin durch das Ausbleiben der rothen Färbung, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird. Einen zweckmässigen Weg, um das Emetin vom Chinin bei gemeinsamem Vorkommen zu trennen, kann ich nicht angeben. Aus concentrirten wässrigen Lösungen mit Veratrin kann man durch Füllen mit saurem kohlen-sauren Natron das Emetin fortschaffen.

§. 203. Das Emetin kommt als weisses Pulver in den Handel. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in warmem etwas, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Die wässrige Lösung soll kein Rotationsvermögen besitzen. Emetin schmeckt unangenehm kratzend; es reagirt alkalisch. Bei 62°—65° schmilzt es. Ebenso wie durch Ammoniak wird es auch durch Kali, neutrales und saures kohlen-saures Natron aus saurer schwefelsaurer Lösung fast vollständig gefällt. Seine Salze sind wenig beständig, meist ohne Neigung zum Krystallisiren.<sup>1)</sup>

Nach Podwyssotzki ist das käufliche Emetin mit Zersetzungsproducten einer Gerbsäure, welche das Alkaloid in der Ipecacuanha begleitet, auch wohl mit Producten einer Zersetzung des Alkaloides selbst, gemengt. Das von ihm als Emetin beschriebene Alkaloid weicht deshalb bedeutend in seinen Eigenschaften von dem bisher in den Lehrbüchern beschriebenen ab. Wo es rein vorliegt, löst es sich z. B. nach Podwyssotzki in concentr. Schwefelsäure farblos, in Fröhde's Reagens braun und diese Lösung wird nach Podwyssotzki mit concentr. Salzsäure blan.

Da nun bei Bearbeitung von Ipecacuanha nach meiner Methode das Alkaloid nicht rein isolirt wird, so hat man hier die Fälle, wo Emetin aus Ipecacuanha nach unserm allgemeinen Verfahren isolirt wurde und wo es rein vorliegt, auseinander zu halten. Für ersteren Fall bemerke ich, dass das Alkaloid beim Uebergiessen mit Fröhde's

<sup>1)</sup> Vergl. Lefort im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 9 (1869), p. 117 u. 271. — Podwyssotzki in der Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1880, p. 1. Kunz im Arch. f. Pharm. Jg. 1887, p. 461.

Reagens sich fast augenblicklich mit schön rother Farbe, die sich bald in braungrün ändert, auflöst. Bei  $\frac{1}{100}$  Milligr. war die Färbung noch deutlich, bei  $\frac{1}{150}$  Milligr. schwach erkennbar.

Die braungrüne Färbung, mit welcher sich dies Emetin in reiner concentrirter Schwefelsäure löst, wird ebenfalls noch bei  $\frac{1}{150}$  Milligr. beobachtet.

Die grüne, später in Gelb übergehende Lösung dieses (nicht des reinen) Emetins in Erdmann's Reagens konnte noch mit  $\frac{1}{100}$  Milligr. erlangt werden.

Jodjodkalium fällt noch in Lösungen 1:25000,

Phosphormolybdänsäure ebenso, auch für

Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilber- und Kaliumkadmiumjodid ist die Verdünnung 1:25000 die äusserste, bei welcher noch ein geringer Niederschlag erkannt wird.

Goldchlorid fällt erst aus Lösungen 1:2500,

Platinchlorid ebenso,

Quecksilberchlorid 1:1000.

Pikrinsäure ist ziemlich empfindlich gegen Emetin, sie fällt noch aus Lösungen mit 1:25000,

Gerbsäure 1:5000.

Chromsaures Kali ist ebenso empfindlich, doch muss der Ueberschuss des Reagens vermieden werden.

Rhodankalium liefert erst in Lösungen 1:2500,

Kaliumeisencyanür kaum bei 1:1000 Niederschlag.

Ein Gemenge von Schwefelsäuretrihydrat und Salpetersäure löst das Emetin farblos. Es kann das als Unterscheidung zwischen Brucin und Emetin benutzt werden. In Gemengen von 0,1 Milligr. Emetin und 0,02 Milligr. Brucin wurde die Reaction des letzteren noch sehr befriedigend beobachtet, selbst noch in solchen von 0,1 Milligr. Emetin und 0,01 Milligr. Brucin trat sie spurweise hervor.

Die oben beschriebene Reaction des unreinen Emetins gegen Fröhde's Reagens ist noch erkennbar, wenn Gemenge von 0,1 Milligr. Brucin mit 0,02 Milligr. Emetin vorliegen, bei 0,1 Milligr. Brucin und 0,01 Milligr. Emetin nicht mehr.

Bei sehr geringen Mengen Emetin und Strychnin genügt der absolute Alkohol nicht, um eine Trennung zu bewerkstelligen. Ich habe deshalb versucht, beide Alkaloide ohne vorherige Trennung neben einander darzuthun. Es gelingt dies auf Grundlage ihres ungleichen Verhaltens gegen Schwefelsäure-Kaliumbichromat und Fröhde's Reagens. Versetzt man Mischungen von unreinem Emetin und Strychnin mit Schwefelsäuretrihydrat und kleinen Mengen sauren chromsauren Kalis, so tritt zunächst die blaue Farbe, die dem Strychnin zukommt, nicht ein. Die Flüssigkeit wird braunroth, das Oxydationsmittel ist zur Zersetzung des Emetins verbraucht. Erst auf vorsichtigen Zusatz neuer Mengen des Kaliumbichromates beobachtet man die Strychninreaction, die man so noch deutlich in Gemengen von 0,1 Milligr. Emetin mit 0,01 Milligr. Strychnin erkennen kann.

In Mischungen von 0,02 Milligr. und 0,01 Milligr. Emetin mit je 0,1 Milligr. Strychnin zeigt Fröhde's Reagens das Emetin noch an.

Auch in Gemengen von 0,1 Milligr. Emetin mit 0,1 Milligr. Caffein zeigt Fröhde's Reagens das erstere an, während die Murexidprobe des Caffeins durch grössere Mengen Emetin gestört wird. Erst wenn das Caffein in zehnfacher Menge vorhanden war, bei Gegenwart von 0,1 Milligr. Caffein in 0,01 Milligr. Emetin, konnten wir sie beobachten.

Da die chemischen Erkennungsmittel für Emetin noch zu wünschen übrig lassen, versuchten Pander und ich, ob etwa die physiologischen Wirkungen mit so geringen Mengen von Alkaloid zu erlangen sind, als man sie bei den meisten gerichtlichen Untersuchungen unter Händen hat. Leider mussten wir bald einsehen, dass der Frosch, den man mit Vorliebe bei solchen Experimenten verworhet, nicht gerade sehr empfindlich gegen das Gift ist. 1 Milligr. (käufl.) Emetin, in 0,1 CC. Wasser gelöst, bewirkten bei subcutaner Anwendung nur geringe Steigerung der Respiration. Mit 2 Milligr. in gleichstarker Lösung erzielten wir innerhalb 20<sup>m</sup> bedeutende Unruhe. Das Thier öffnete den Mund und liess ihn 1—2<sup>m</sup> geöffnet. Sodann folgten Brechbewegungen, die sich während der nächsten 3<sup>h</sup> 13—15mal wiederholten und durch welche das Thier mehrmals mit grosser Heftigkeit gegen die Wand des ihm angewiesenen Glasgefässes geschmettelt wurde. Nachdem die Würgbewegungen aufgehört hatten, wurde auch die Respiration ruhiger, indessen schien das Thier jede unnöthige Bewegung zu meiden. Erst etwa 36<sup>h</sup> nach der Application schien die Wirkung völlig aufgehört zu haben. Beim Veratrin zeigen sich die Brechbewegungen schon nach 0,004 Grm.

Bei mit Emetin oder Ipecacuanha vergifteten Thieren fanden Pander und ich das Gift, wenn der Tod schnell eintrat, noch im Magen und im Erbrochenen. In letzterem selbst nach Subcutaninjectionen, bei denen auch die örtlichen Wirkungen, welche die Magenwand nach Einwirkung von Emetin erleidet, erkannt wurden. Im Darne und den Faecalmassen wurde das Gift mehrmals aufgefunden.

Blut und Leber liessen mitunter noch Emetin nachweisen, Nieren, Milz und Gehirn meistens nicht. Im Harne ist das Emetin bald nach der Darreichung aufzufinden.<sup>1)</sup>

Bei mit Emetin Vergifteten möge man auf die starke Entzündung achten, die das (käufliche) Alkaloid an den Magen- und Darmwänden, auch in der Niere und Blase hervorruft.

Die Haltbarkeit des Emetins ist nicht bedeutend. In einem Gemische von 2 Milligr. Emetin und 100 CC. Blut war nach dreiwöchentlichem Stehen bei Zimmertemperatur das Alkaloid nicht mehr nachzuweisen.

<sup>1)</sup> Vergl. a. a. O. und Beitr. z. gerichtl. Chem., p. 207.

**Mydriatica: Atropin, Hyoscyamin, Hyoscin (Duboisin) etc.**

§. 204. Atropin ist in allen Theilen der *Atropa Belladonna* L. und der *Datura Stramonium* L. nachgewiesen. Wahrscheinlich findet es sich ausserdem auch noch in einer Reihe nah verwandter Pflanzen, namentlich solchen der Gattung *Datura*. Hyoscyamin ist zuerst im Kraute und den Samen des *Hyoscyamus niger* L. und *albus* L. aufgefunden, später behauptete man seine Identität mit dem Duboisin der *Duboisia myriopoides*. Auch in der *Atropa* und *Datura* ist das Atropin durch Hyoscyamin begleitet; im Bilsenkraute fand Ladenburg neben letzterem Alkaloide das gleichfalls mydriatisch wirkende Hyoscin. Belladonnin der *Atropa* halten Ladenburg und Roth für ein Gemenge von Atropin und Oxyatropin. Bei der mannigfach medicinischen Anwendung, die die genannten Alkaloide, die Pflanzentheile, welche sie führen, und die Präparate, die aus diesen bereitet werden, in der Medicin finden, ist zu zufälligen Vergiftungen Anlass gegeben. Auch absichtliche Vergiftungen und Selbstmordversuche mit Atropinlösungen, desgl. mit *Stramonium* und *Hyoscyamus* sind nicht selten vorgekommen. Endlich ist des zufälligen Genusses von Beeren der *Atropa Belladonna* (Tollkirschen), sowie der mit Petersilie verwechselten Bilsenwurzel und der dadurch veranlasseten Vergiftungen zu gedenken.

§. 205. Die giftige Wirkung der hier vorliegenden Alkaloide tritt beim Menschen nach ziemlich geringen Dosen ein; einzelne Thiere (Kaninchen, Meerschweinchen, Katzen) ertragen grössere Mengen ohne Schaden. Das Nähere über die Wirkungsweise ist in den Handbüchern der Toxicologie einzusehen. Da sowohl die Wirkungen der erwähnten Alkaloide einander fast gleich sind und auch ihre wichtigeren chemischen Eigenschaften und Reactionen übereinstimmen, so kann fast Alles, was vom Atropin gesagt wird, auch für die übrigen gelten.

Dass Atropin in's Blut schnell übergeht, dass es mit diesem durch den ganzen Körper verbreitet wird, lässt sich nachweisen. Ebenso habe ich in Gemeinschaft mit Dr. Koppe<sup>1)</sup> für Kaninchen den Uebergang des Atropins in den Harn dargethan, während von anderer Seite z. B. auch für Menschen ein solcher Uebergang in den Harn behauptet wird. Aehnliches hat auch Harley für das Hyoscyamin bewiesen. Jedenfalls erfolgt die Abscheidung des Giftes auf diesem Wege recht schnell, so dass man nur in den ersten Stunden nach der Intoxication, dann aber auch ziemlich sicher, hoffen darf, das Gift nachzuweisen. Da meistens die Vergiftungen mit Atropin, falls ärztliche Hülfe geleistet werden kann, nicht tödtlich verlaufen,

<sup>1)</sup> Vergl. die Inaugural-Diss. des Letzteren: „Die Atropinvergiftung in forensischer Beziehung“, Dorpat 1866, und mein Referat über diese Arbeit in der Pharm. Zeitschr. f. Russland. Jahrg. 5, p. 92. Die an dieser Stelle besprochenen Resultate sind 1886 durch Kratzer völlig bestätigt worden. Viertjschr. f. gerichtl. Med. B. 44, p. 52.

so ist auf dieses Moment besonderes Gewicht zu legen. In den Faeces konnten wir, wenigstens bei Kaninchen, nur sehr geringe Spuren des Giftes auffinden. Auch im Blute von Kaninchen und Katzen, denen wir Atropin innerlich beigebracht und die wir später getödtet hatten, war es vorhanden. Leber, Hirn und andere Organe enthielten an Atropin so viel, als man nach dem grösseren oder geringeren Blutgehalte dieser Organe erwarten durfte. Da das Hirn sich immer hyperämisch zeigte, so war es hier reichlicher, und da wir die Milz stets anämisch fanden, in diesem Organ weniger reichlich nachweisbar. Bei Kaninchen und Katzen fand sich nach dem Tode bald der grössere Theil des Giftes noch im Magen, bald in den oberen Theilen des Darmes. Bei Kaninchen, die eine Zeit lang Atropin erhalten hatten, fand sich im Muskelfleische soviel Atropin, dass dieses quantitativ bestimmt werden konnte. Dieser Umstand ist immerhin beachtenswerth, da bekanntlich Kaninchen ohne Schaden sich von den Blättern der Belladonnapflanze nähren können.<sup>1)</sup>

Von den Symptomen der Atropinvergiftung will ich nur die starke Mydriase, welche sowohl bei innerlicher Anwendung, als bei äusserlicher Application auf das Auge beobachtet wird, namhaft machen. Letztere, die constante Wirkung bei äusserlicher Application, theilt mit dem Atropin das Hyoscyamin, Hyoscin etc. (Cocain siehe später.)

§. 206. Die Abscheidungsmethode für Alkaloide mit Benzin liefert auch das **Atropin**; zu bemerken ist aber, dass Atropin leicht in der Kälte aus seiner Lösung in Benzin herauskrystallisirt. Sogar aus denjenigen concentrirten Lösungen, die kalt bereitet sind, scheidet es sich beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen häufig in laugen, haarförmigen Krystallen aus. Auch mit Chloroform, nicht aber mit Petroläther, lassen sich das Atropin und die ihm verwandten Alkaloide ausschütteln.

Die Methode von Erdmann-Uslar gab Koppe und mir qualitativ ziemlich befriedigende, quantitativ ungenügende Resultate.

Als Grund dieser Erscheinung wurde ermittelt, dass beim Verdunsten des letzten Amylalkoholauszuges Atropin verflüchtigt, theilweise auch zersetzt wird. Das so durch Wärme veränderte Atropin dilatirt allerdings noch die Pupille, aber es ist amorph und hat einen anderen Wirkungswerth gegen Mayer'sche Jodquecksilberlösung.

§. 207. Aus einem künstlichen Speisebrei konnten wir noch, nachdem er  $2\frac{1}{2}$  Monate im warmen Zimmer gestanden und stark in Fäulniss übergegangen war, Atropin abscheiden.

§. 208. Atropin bildet glänzende krystallinische Massen, die bei  $115^{\circ}$  bis  $115,5^{\circ}$  C. schmelzen, bei raschem Erkalten völlig amorph erstarren, bei langsamem theilweise wiederum krystallinisch werden. Mit Wasserdämpfen und mit den Dämpfen des Amylalkohols verflüchtigt es sich. Es ist luftbeständig, reagirt alkalisch, schmeckt stark bitter und lenkt pol. Licht nach links ab.

<sup>1)</sup> Ueber einen Process, bei dem dieser Umstand das Urtheil der Richter leitete, siehe *Pharmaceutical Journal and Trans.* 1865. Septemberheft.

Es ist in 300 Theilen kalten Wassers und in 58 Theilen kochenden Wassers löslich. Thierkohle entzieht es dieser Lösung. Weingeist löst fast in jedem Verhältniss; beim Verdunsten der Lösung hält Atrop. mit grosser Energie Alkohol zurück. Käuflicher Aether löst in der Kälte 3,6038<sup>0/10</sup>), Benzin aufangs grössere Mengen, scheidet sie aber, wie schon oben gesagt, bald wieder ab und zwar in langen haarförmigen Krystallen. Amylalkohol löst scheinbar fast in allen Verhältnissen, Chloroform nach M. Pettenkofer 51<sup>0/10</sup>., nach Schlimpert 33<sup>0/10</sup>.

In säurehaltigem Wasser löst sich Atropin leicht; aus concentrirten Lösungen wird es durch Ammoniak, ätzende und kohlensaure Alkalien theilweise abgeschieden, löst sich dann aber im Ueberschusse von Ammoniak. Von den Salzen des Atropins, die in die Medicin Eingang gefunden, ist das Atropinum sulfuricum und das (terpentinartige) Atropinum valerianicum und das Atropinum salicylicum zu nennen.

Bei allen Versuchen, bei denen man das Atropin unverändert erhalten will, ist Gegenwart von ätzenden Alkalien, Kalk- und Barythydrat zu vermeiden, da nach den Erfahrungen von Kraut und Lossen unter Einfluss dieser das Atropin zu Tropin und Tropasäure gespalten wird. Längeres Erwärmen mit verdünntem wässrigem Ammoniak auf etwa 50° C. scheint ohne Schaden ertragen zu werden. Erhitzen mit concentrirten Säuren wirkt zersetzend.

Die früher bekannt gewesenen Reactionen haben meistens für die Constatirung des Alkaloides wenig Werth, Letzteres, theils weil die betreffenden Reactionen auch bei anderen Alkaloiden unter gleichen Umständen ähnlich eintreten, theils weil sie nicht scharf genug sind. Dies gilt besonders von den Reactionen der Gerbsäure, Antimonphosphorsäure, Wolframphosphorsäure, Molybdänphosphorsäure, des Jodquecksilberkaliums, des Jodwismuthkaliums, des Platinchlorides und Goldchlorides und der Pikrinsäure.

Die Empfindlichkeit des Atropins gegen die wichtigeren Gruppenreagentien geht aus Folgendem hervor:

Jodjodkalium fällt Lösungen 1:8000 noch deutlich, Phosphormolybdänsäure bewirkt in Solutionen 1:4000 Trübung. Phosphorwolframsäure giebt bei 1:1000, Phosphorantimonsäure bei 1:5000 schwache Trübung. Kaliumwismuthjodid fällt 1:4000 deutlich, Kaliumkadmiumjodid 1:500 deutlich. Kaliumquecksilberjodid fällt 1:4000 kaum noch (Mayer sagt 1:5000), Goldchlorid 1:100 schwach, Pikrinsäure 1:200 stark, 1:500 nicht mehr. Der Niederschlag ist in überschüssiger Pikrinsäure löslich. Gerbsäure präcipitirt selbst in Lösungen 1:200 noch nicht, Kaliumbichromat ebenso.

Das von Hinterberger<sup>2)</sup> beschriebene Verhalten einer alkoholischen Atropinlösung gegen Cyangas fanden wir allerdings bestätigt, indessen ist zum Zustandekommen der Reaction erforderlich, dass man eine nicht zu verdünnte alkoholische Lösung zur Verfügung hat. Was die von Gulielmo<sup>3)</sup> beobachtete Geruchsentwicklung, die man beim Erwärmen von Atropin mit concentrirter Schwefelsäure beobachtet, anbetrifft, so gelingt es allerdings, dieselbe herbei-

<sup>1)</sup> Andere Autoren geben die Löslichkeit in Aether geringer an, als Koppe sie fand.

<sup>2)</sup> Wiener Acad. Ber. 7, p. 433.

<sup>3)</sup> Wittstein, Vierteljahrsschr. Jahrg. 12, p. 219.

zuführen. Indessen hängt sie mit einer Zersetzung des Alkaloides zusammen, verlangt also einen gewissen Aufwand des bei solchen Untersuchungen so schätzbaren Materials, gestattet dabei aber nur vorübergehend einem oder wenigen Beobachtern die Wahrnehmung. Wie das Urtheil bei solchen Gelegenheiten je nach dem Beobachter verschieden ausfällt, beweist schon der Umstand, dass Gulierno den Geruch als den Orangeblüthen ähnlich beschreibt, während wir und Andere durch denselben weit mehr an Blüthen des *Prunus Padus* und Otto an die der *Spiraea Ulmaria* erinnert wurden. Uebrigens tritt der Geruch schärfer hervor, wenn man das Alkaloid in ein auf  $150^{\circ}$  erhitztes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder (nach Herbst) molybdänsaurem Ammon einträgt und darauf einige Tropfen Wasser einspritzt. H. Brunner beobachtete ihn am besten, wenn er auf einer Porzellanschale einige Krystalle Chromsäure und auf diese Atropin brachte und dann so lange erwärmte, bis die Chromsäure zu grünem Chromoxyd reducirt war. Auch das phosphormolybdänsaure Daturin giebt nach Struve beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat den erst beschriebenen Geruch. Sehr wichtig ist die von Vitali empfohlene Farbenreaction des Atropins, die auch mit Hyoscyamin, Hyoscin und Homatropin erhalten wird. Uebergießt man kleine Mengen des Alkaloides mit 3—4 Tropfen rauchender Salpetersäure und verdunstet im Wasserbade, so hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, welcher beim Zumischen von einer Lösung von Aetzkali in Weingeist von  $90^{\circ}$  schön rothviolett sich löst. 0,001 Milligr. geben diese Reaction. Arnold lässt auf die Alkaloide Schwefelsäure und Natriumnitrit einwirken und erhält eine tiefgelbe bis orange Masse, welche sich mit der alkoholischen Kalilauge rothviolett und dann rosa färbt. Auf eine andere Reaction haben Gerrard und später Schweissinger aufmerksam gemacht. Uebergießt man Atropin (0,5—1 Milligr.) mit 1—5 procentiger Lösung von Quecksilberchlorid in 50 procent. Weingeist (2 CC.), so zeigt sich nach sehr schwachem Erwärmen ein rother Niederschlag von Quecksilberoxyd. Hyoscyamin und Homatropin gaben unter diesen Umständen den rothen Niederschlag, nach Schweissinger, nicht. Als er aber auf ein Körnchen Hyoscyamin nur 1—2 Tropfen Quecksilberchloridlösung brachte und schwach erwärmte, so trat der rothe Niederschlag wie beim Atropin ein. Homatropin gab nur in 1—2 Tropfen ganz concentrirter Lösungen einen gelbweissen, nicht rothen, Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen oder weiterem Zusatz von Quecksilberchlorid wieder verschwand. Flückiger bemerkt dazu, dass bei seinen Versuchen Homatropin völlig mit Atropin übereinstimmte, während Hyoscyamin keinen Niederschlag gab. Atropin röthet, abweichend von den meisten Alkaloiden, Phenolphthaleinpapier (Flückiger), und Hyoscyamin und Homatropin verhalten sich ähnlich.

Die Farbenreaction des Atropins etc. modificirt Flückiger so, dass er das Alkaloid mit etwa gleicher Gewichtsmenge Natriumnitrat

trocken mischt, dann wenig concentrirte Schwefelsäure zuzenegt und dann alkoholische Natronlösung tropfenweise hinzubringt. Als er bei dieser Oxydation das Nitrat durch Nitrit ersetzte, erhielt er eine orange Mischung, welche mit überschüssiger wässriger Natronlösung (1,19 sp. Gew.) roth, violett oder lila wurde (siehe oben).

Beim Erwärmen von Atropin mit einer Mischung aus gleichen Raumtheilen Eisessig und concentrirter Schwefelsäure bis zum Sieden beobachtete Flückiger grünelbe Fluorescenz und — nach dem Abkühlen — neben dem der Essigsäure einen sehr angenehmen aromatischen Geruch. Beckmann macht darauf aufmerksam, dass Veratrin bei der Vitali'schen und Flückiger'schen Farbenreaction sich dem Atropin ziemlich ähnlich verhält, nicht aber bei der Reaction mit Nitrit und mit Essig-Schwefelsäure. Das aus Leichen isolirte atropinartige Ptomain (§. 163) soll die Farbenreactionen nicht so geben wie Atropin.

Sehr wichtig bleibt der Recurs zum physiologischen Experimente. Wie schon oben gesagt, theilt das Hyoscyamin mit dem Atropin die Eigenschaft, bei äusserlicher Application die Pupille eines Säugthieres constant zu erweitern. Die Erweiterung gelingt nach Donders und Ruyter mit einem Tropfen einer Lösung 1:130000. Beim Hyoscyamin tritt diese Wirkung etwas langsamer ein, ist aber nachhaltiger, als beim Atropin. Cocain erweitert erst in viel concentrirterer Lösung, indem es zugleich Anaesthesie bewirkt.<sup>1)</sup>

**209.** Bis eingehendere Versuche angestellt worden, bleibt uns, wenn wir ein Alkaloid bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung aufgefunden, welches die Pupille dilatirt, die Frage in der Regel offen, ob Atropin oder Hyoscyamin, oder Hyoscin, oder Homatropin oder Tropin vorliege. Da alle starke Gifte, so macht dies nichts aus, so lange man nur constatiren soll, dass eine Vergiftung geschah. Zur Klärung der Umstände, unter denen die letztere stattgefunden, ist es allerdings von grösster Bedeutung, unzweifelhaft darthun zu können, ob eins oder das andere dazu angewendet worden.

Soll die Frage beurtheilt werden, in welcher Menge das Atropin in einem Untersuchungsobjecte noch vorhanden, so kann man dieselbe entweder dadurch lösen, dass man das bei möglichster Umgehung aller Verlustquellen nach obiger Methode abgeschiedene Alkaloid bei 95° C. trocknet und wägt, oder dass man das abgeschiedene Alkaloid wieder in verdünnter Schwefelsäure löst und in der Lösung mittelst Mayer'scher Jodquecksilberlösung titrirt (siehe meine „Werthbestimmung“).

**§. 210.** Hätte man einmal durch Ausschütteln mit Benzin Atropin (Hyoscyamin), mit Strychnin oder Brucin, Chinin, Conchinin, Cinchonin, Emetin gemeinschaftlich gewonnen, so

<sup>1)</sup> Bei Menschen bewirken 5—8 Tropfen einer zweiprocentigen Cocainlösung in 9 Minuten Erweiterung der Pupille, die nach 1 Stunde ihren Höhepunkt erreicht und in ca. 17 Stunden schwindet. Vergl. Ziemiński. „Anwend. d. Cocains in der Ophthalmologie“. Diss. Dorpat 1885.

könnten Strychnin, Brucin, Chinin, Emetin durch Ausschütteln mit Petroleumäther aus alkalischer Lösung abgetrennt werden. Letzterer nimmt Atropin nicht auf. Vom Cinchonin könnte man mittelst Aether befreien und vom Conchinin und Emetin durch Behandlung einer nicht zu concentrirten sauren wässrigen Lösung mit überschüssigem Ammoniak. Letzteres würde Atropin nicht fällen. Wie von Caffein, Theobromin, Piperin, Cubebin, Curarin getrennt werden kann, geht schon aus dem früher Gesagten hervor.

§. 211. Was nun endlich die Frage anbetrifft, mit was für einer Atropin haltenden Substanz die geschehene Vergiftung ausgeführt, so können zu ihrer Entscheidung folgende Erfahrungen benutzt werden.

1. Wenn eine Intoxication mit den Früchten der Tollkirsche geschehen, so wird man bei Durchsicht von Erbrochenem, Magen- und Darminhalt, Faeces wohl nie die Samen der *Atropa* vergeblich suchen. Dieselben sind durch ihre nierenförmige Gestalt (Fig. 4), die centrale Lage und fast hufeisenartige Form des Embryos (*u o*), ihre graue Farbe, ihre Grösse (etwa 2 Mm. Länge,  $1\frac{1}{2}$  Mm. Breite) und ihre höckerige Oberfläche charakterisirt. Diese Merkmale lassen sie leicht von den Samen anderer bei uns wildwachsenden Pflanzen, z. B. Heidelbeeren etc., unterscheiden. Andererseits können die Grössenunterschiede, die Farbe der Samenschale dazu dienen, die Samen der *Atropa* von denen der *Datura* (4—5 Mm. lang, mattschwarz) und des *Hyoscyamus* (1—1,5 Mm lang und graubrünlich)<sup>1)</sup> zu unterscheiden.

2. Der violettrothen Farbe, welche der Fruchtschale der *Atropa Belladonna* eigenthümlich ist, kann, wenn sie an Erbrochenem oder Mageninhalt etc. wahrgenommen wird, nur dann Bedeutung beigelegt werden, wenn zugleich die Samen der Pflanze aufgefunden werden. Ist Letzteres der Fall, so wird man im Laufe der chemischen Untersuchung auch wohl einem fluorescirenden Stoffe begegnen, der in saurem Wasser löslich, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit in den Amylalkohol und aus diesem in das saure Wasser übergeht. Dieser von Richter beschriebene<sup>2)</sup> „Blauschillerstoff“ ist auch in den Samen selbst und im Kraute der *Atropa* vorhanden, desgl. in *Scopolia orientalis*, die neben Solanin ein mydriatisch

Fig. 4.

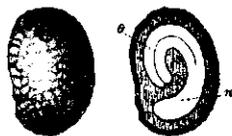


Fig. 5.

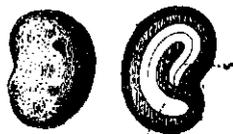
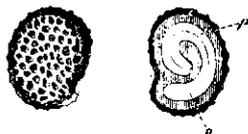


Fig. 6.



<sup>1)</sup> Fig. 5 Samen der *Datura*. Fig. 6 Samen des *Hyoscyamus*, beide nach Berg's Darst. off. Gew.

<sup>2)</sup> Neuere Arbeiten siehe Arch. f. Pharm. Jg. 1885, p. 721 (Kunz). ib. Jg. 1886, p. 155 (Paschkis), Nieuw Tijdschrift v. d. Pharm. in Nederl. Jg. 1884, p. 152 (Fykman).

wirkendes Alkaloid enthält. In *Scopolia japonica* fand ihn Schmidt gleichfalls neben mydriatisch wirkendem Alkaloid. Einer neueren Mittheilung Schmidt's und Henschke's zufolge enthält *Scopolia japonica* an Alkaloiden Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin. Auch in *Scopolia Hlarduackiana* fand Schmidt zunächst Hyoscyamin neben fluorescirender Substanz auf. Der in den Samen der *Datura* und des *Hyoscyamus* vorhandene stark grün fluorescirende Stoff scheint auf diese Theile der Pflanzen beschränkt zu sein und sich leicht in starkem Weingeist zu lösen.

§. 212. Dass das **Hyoscyamin** auf dem beim Atropin angezeigten Wege aus *Herba Hyoscyami* gewonnen werden kann, haben Versuche ergeben. Eigenthümlich ist, dass, wenn das Alkaloid aus *Hyoscyamus* auf das Auge einer Katze gebracht wurde, auch bei Anwendung kleiner Mengen selten heftige krampfartige Schlingbewegungen ausblieben, die wenige Secunden nach Application aufs Auge eintreten und 5—10 Minuten andauerten. Bringt man einer Katze auch nur kleine Mengen des Giftes direct in den Mund, so treten jene Bewegungen ebenfalls ein; die dabei beobachtete reichliche Absonderung von Speichel dürfte zum Theil Folge jenes mechanischen Schlingactes sein; sie fehlt auch bei Application auf das Auge meist nicht. Auch das Mydriaticum aus *Scopolia* zeigt dies Verhalten.

Das Hyoscyamin sowie seine Salze krystallisiren schwer. Bei 108,5° schmilzt es. In Weingeist, Aether, Chloroform und Benzin ist es leicht löslich. Durch Kochen mit Barytwasser spaltet es sich ähnlich dem Atropin. Hyoscyamin scheint noch leichter als Atropin mit Wasser- und Amylalkoholdämpfen sich zu verflüchtigen. Spurweise geschieht das selbst mit siedendem Alkohol, Benzin und Chloroform (nicht mit Weingeist bei 60—70°). Das Goldsalz des Hyoscyamins wird leichter krystallinisch wie das des Atropins. Es schmilzt bei 159°, das des Atropins bei 135°.

### Cocain.

§. 213. Nachdem dieses Alkaloid der sogen. Cocablätter von *Erythroxylon Coca*<sup>1)</sup> häufiger Anwendung in der Therapie gefunden hat, mögen hier ein Paar Worte über dasselbe eingeschaltet werden. Bei Anwendung meines Untersuchungsverfahrens auf Alkaloide liess sich Cocain aus saurer Lösung durch Petroläther, Benzin, Chloroform nicht, aus ammoniakalischer Solution aber schon ziemlich leicht durch Petroläther isoliren.

Gute Farbenreactionen des Cocains kennen wir noch nicht, die Reactionen mit den meisten Fällungsmitteln für Alkaloide giebt es bereits bei starker Verdünnung. Unter diesen ist namentlich die mit Kaliumpermanganat zu beachten. Vergl. §. 159. 12, desgl. §. 183.

Helmking erhielt die Niederschläge mit Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure noch bei einer Verdünnung

<sup>1)</sup> In denen aber auch das leichtflüchtige alkaloidische Hygrin und vielleicht noch eine zweite flüchtige Base vorkommt. Ueber Cocainvergiftung vergl. Helmking „Ueber d. Nachweis des Cocains im Thierkörper“. Diss. Dorpat 1886.

1:100000, die mit Kaliumkadmiumjodid, Goldchlorid bei 1:10000, die mit Kaliumwismuthjodid, Phosphorwolframsäure, Pikrinsäure bei 1:1000, die mit Platin- und Quecksilberchlorid bei 1:100, die mit Tannin, Ferrocyankalium, Kaliumbichromat, Eisenchlorid bei 1:10. Jodwasser färbt Cocain in schwefelsaurer Lösung anfangs roth bis rothviolett; erst ein Ueberschuss des ersteren giebt den bekannten kermesfarbenen Niederschlag ( $\frac{1}{100}$  Milligr. giebt noch erstere Färbung).

Bei den von Herrn Helmsing ausgeführten Thierversuchen liess sich eine schnelle Resorption des Alkaloides vom Darmtractus aus nachweisen, ebenso nach Subcutaninjection. Im Blute liess es sich bald in solcher Menge nachweisen, dass das abgeschiedene Alkaloid bei Fröschen Krämpfe erzeugte. Nach grossen Gaben kann Alkaloid in allen Organen, nach kleineren namentlich in Leber und Harn nachgewiesen werden. Die Abscheidung durch den Harn geht schnell von statten, aber es ist wohl noch fraglich, ob Cocain nicht ganz oder theilweise beim Durchgang durch den Körper zersetzt wird und ob das Abgeschiedene demnach nicht nur ein Zersetzungsproduct des Cocains darstellt. Dass Cocain durch längeres Erhitzen mit Wasser unter Abspaltung von Benzoësäure zersetzt wird und dass dies auch schon bei kurzem Erwärmen mit conc. Schwefelsäure geschieht, ist bekannt und auch wohl zur Erkennung des Cocains benutzt.

Als Erkennungsmittel des Cocains wird man aber vorläufig vorzugsweise physiologische Experimente verwenden müssen, vor allen Dingen die eigenthümliche Anästhesie, welche Cocain bei Application auf einzelne Körperteile hervorruft und welche auch die therapeutische Anwendung in den letzten Jahren veranlasst hat. Wenn Cocain nach Application in den Bindehautsack häufig pupillenerweiternd wirkt, so sind Verwechslungen mit Atropin, Hyoseyamin etc. doch kaum zu befürchten, weil Cocain die Vitalische Farbenreaction nicht theilt, auch gegen Quecksilberchlorid nicht wie Atropin wirkt und weil es sich aus alkalischer Lösung durch Petroläther ausschütteln lässt. Bei Fröschen bewirken kleine Dosen von Cocain Erregung der Respiration und Herzthätigkeit, grosse Lähmung der motorischen Nerven und Tod durch Respirationslähmung. (Vergl. auch §. 208 Anm.)

#### Aconitalkaloide: Aconitin, Nepalin, Lycaconitin, Myoctonin etc.

§. 214. Aconitin kann als der wesentliche Bestandtheil des *Aconitum Napellus* L., *A. variegatum* L., *A. Stoerkeanum* Reich & Berg bezeichnet werden, der in allen Theilen dieser Pflanzen angetroffen wird und namentlich den offic. herba und tubera *Aconiti* und deren Präparaten (Extract und Tinctura *Aconiti*) zukommt. *Nepalin* findet sich in den sogen. Bishknollen von *Aconit. ferox*; *Lycaconitin* und *Myoctoniu* sind im *Aconit. Lycoctonum* aufgefunden.<sup>1)</sup> In einer aus Japan importirten Aconitknolle hat man das

<sup>1)</sup> Die früher als *Lycoctonin* und *Acolyctin* beschriebenen Alkaloide scheinen im *Ac. Lycoctonum* nicht fertig gebildet vorzukommen. Das *Acolyctin*

sogen. Japaconitin als wirksames Agens aufgefunden, im Aconit. heterophyllum Wall. das ziemlich schwachwirkende Atisin dargestellt.

Die Angaben über Wirkungsweise, Nachweisbarkeit, Reactionen des Aconitins, welche bisher veröffentlicht worden sind, weichen ausserordentlich von einander ab.<sup>1)</sup> Letzteres findet seine Erklärung in dem Umstande, dass vielfach sehr unreine Präparate des Aconitins, ja mitunter nur Zersetzungsproducte desselben in den Handel gebracht wurden. Es ist eben das Aconitin ein leichtzersetzliches Alkaloid, welches nach manchen bisher angewandten Abscheidungsverfahren — namentlich solchen, bei denen stärkere Mineralsäuren oder Basen in Anwendung kamen — nicht ohne chemische Umwandlung isolirt werden konnte, ja welches in schlecht getrockneten oder conservirten Theilen der Aconitpflanzen schon eine Zersetzung erfährt. Auch das ist zu berücksichtigen, dass wenigstens früher zeitweise in einigen englischen Fabriken das Alkaloid der Bishwurzeln oder aus Gemengen derselben mit Napellusknollen als Aconitin verkauft wurde, dass aber letzteres und das Alkaloid des Aconit. ferox, welches wir jetzt Nepalin oder Pseudaconitin nennen, nicht identisch sind.

§. 215. Ueber das Verhalten des Aconitins im thierischen Körper theilt Schrott<sup>2)</sup> mit, dass es ausgezeichnet depressirend auf die Herzthätigkeit wirke und dass es eine ungewöhnlich starke Urinsecretion veranlasse. Ersteres äussert sich in der Verlangsamung der Herzschläge, Abnahme des Blutdruckes, der allmählig schwierig werdenden Respiration, Temperaturabnahme, Cyanose. Der Tod ist, wie das namentlich aus Versuchen Achscharumow's<sup>3)</sup> hervorgeht, asphyktisch, nachdem die motorischen Ganglien des Herzens paralytisch wurden (Wagner durch Reizung centripetaler Vagusfasern). Die Pupillen mit Aconitin (innerlich gereicht) Vergifteter hat man mitunter erweitert gesehen, doch scheint dann gegen den Tod hin wieder Verengerung einzutreten.

Wenn einzelne Autoren auch von einer durch äusserliche Application von Aconitin bewirkten Erweiterung der Pupillen reden, so

wurde für identisch mit einem aus Acon. Napellus dargestellten Alkaloide Napellin, welches aber wahrscheinlich in der erwähnten Pflanze nicht präformirt vorkommt, erklärt.

<sup>1)</sup> Vergl. Plugge im Arch. f. path. Anatom. B. 87, p. 410 (1882) und Arch. f. Pharm. Jg. 1882, H. 1, Mandelin ib. Jg. 1885, p. 129 u. p. 161. Madsen und Buntzen Ph. Ztg. Jg. 1880, p. 786. Jürgens, „Beitr. z. K. d. Alkaloide d. Acon. Napellus“. Diss. Dorpat 1885.

<sup>2)</sup> Prager Vierteljahrsschr. f. pr. Heilkunde Bd. 11, II. p. 129. — Wochenbl. d. Wiener Aerzte. Jahrg. 1, Nr. 18.

<sup>3)</sup> Arch. f. Anatomie und Physiologie. Jahrg. 1866, p. 255. — Siehe ferner Weyland in Eckhard's Beitr. zur Anat. u. Phys. Bd. 5, p. 29, Boehm und Wartmann, „Unters. über die phys. Wirkung des deutschen Aconitins“. Würzburg 1873 und die schon citirten Arbeiten Plugge's. Desgl. siehe Wagner, „Beitr. zur Toxicologie des Aconitins und seiner Zersetzungsproducte“. Diss. Dorpat 1887. — Ueber einige Vergiftungen an Menschen ist auch nachzulesen Ogier Ward's Mittheilung in British med. journ. Jahrg. 1860 und Strecker in Edinb. med. journ. Jahrg. 1861.

widerspricht das den Erfahrungen Pelikau's und Achscharumow's (vgl. auch §. 208).

Groves<sup>1)</sup> sprach die Vermuthung aus, dass das Nepalin (Pseudaconitin) auch in den gewöhnlichen Aconitknollen in geringer Menge vorkomme zugleich mit dem von Broughou im *Aconitum heterophyllum* aufgefundenen Atisin, indessen konnte Jürgens ersteres nicht bestätigen.

Wenn man neben dem Aconitin in der herba *Aconiti* noch die Alkaloide Aconellin, Napellin und Pikroaconitin aufgefunden zu haben glaubte, so scheinen dies nur Zersetzungsproducte des Aconitins zu sein (vergl. übrigens Jürgens' Dissert.). Im *Aconitum Lycoctonum* L. hat Hübschmann<sup>2)</sup> zwei vom Aconitin verschiedene Alkaloide entdeckt, die er *Acolyctin* und *Lycoctonin* genannt hat; ich habe bereits in der Anmerk. zu p. 215 hierüber mich ausgesprochen.

In Gemeinschaft mit Adelheim habe ich früher eine Anzahl von Vergiftungsversuchen ausgeführt, sowohl mit künstl. Aconitin wie Nepal. Wir sahen bei Katzen nach Einführung von Aconitin per os häufiger Erbrechen eintreten und konnten in den erbrochenen Massen das Aconitin darthun. Nach dem Tode fanden sich gastro-enteritische Erscheinungen. Der Darm war mit schleimigen Massen gefüllt, wie das auch bei Vergiftungen mit Cantharidin vorkommt. Wir haben im Inhalte des Magens und Darmes das Aconitin nachweisen können und reichliche Mengen desselben auch in den Faeces gefunden. Wenn letzteres für eine nur theilweise Resorption spricht, so haben wir doch Uebergang eines anderen Theiles des Alkaloides in's Blut und weitere Excretion desselben durch den Harn beobachtet. Der Aconitingehalt der Leber und Milz stand im Verhältniss zu ihrem Blutgehalte. Auch in den Nieren und der Blase wurden ähnliche Veränderungen wie bei Cantharidinvergiftungen erkannt.

Bei den mit Nepal<sup>3)</sup> vergifteten Thieren trat der Tod ebenso wie bei den mit *Aconitum ferox* vergifteten schon sehr schnell ein, so dass nur einmal das Gift bis zum Dickdarm vorgeschritten war und in keinem Falle Harn excremirt wurde. Jedenfalls ist auch für dieses Gift Uebergang in's Blut und (einmal) Anwesenheit in der Niere dargethan.<sup>4)</sup>

§. 216. Die Abscheidung des Aconitins aus herba *Aconiti* ist mir nach der Methode, welche auf die Anwendung des Benzins oder

<sup>1)</sup> Pharm. Journ. and Trans. 1874. V. 5, p. 168 (vergl. auch V. 4, p. 293. — 1873).

<sup>2)</sup> Ibid. Jahrg. 15, p. 22. — Die Existenz eines anderen, von ihm Napellin genannten Alkaloides hat Hübschmann später selbst widerrufen.

<sup>3)</sup> Böhm und Ewers (Arch. f. experim. Pathol. u. Pharm. Bd. 1, p. 385, 1873 u. Ewers „Ueber die phys. Wirkung des aus *Aconit. ferox* dargest. Aconitin“, Diss. Dorpat 1873) beobachteten eine stark lokale Wirkung des Nepalins auf Schleimhäute und äussere Haut.

<sup>4)</sup> „Beitr. z. gerichtl. Chem.“, p. 55 und Adelheim „Forens. chem. Unters. über d. wichtig. Aconitumarten etc.“ Dissert. Dorpat 1869.

Chloroforms basirt ist, gelungen. Aether und Amylalkohol entziehen aus sauren Flüssigkeiten Aconitin. Petroleumäther eignet sich für die Gewinnung des gewöhnlichen käufl. Alkaloides nicht, wohl aber für die Isolirung des reinen krystallisirten Aconitins. Er entzieht den Auszügen der Aconitpflanzen und den Organen mittelst derselben vergifteter Thiere auch einen Stoff, welcher Schwefelsäure wie Aconitin färbt, während er auf Phosphormolybdänsäure etc. nicht wirkt. Es scheint mir dieser Stoff, wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Aconitins, einige Aufmerksamkeit zu verdienen.

Ein ihm nahestehender Körper findet sich auch in manchem käufl. Aconitin (namentlich dem, welches man früher als deutsches verkaufte) und ihm kommen die Farbenreactionen mit Schwefelsäure zu, welche ich in früheren Auflagen beschrieben habe. Auch die von Trapp beschriebene Reaction mit Phosphormolybdänsäure (allmählig eintretende Blaufärbung des anfangs gelben Niederschlages) ist auf diese Substanz, nicht aber auf das wirklich reine Aconitin zurückzuführen. Herr Jürgens, welcher eine Arbeit über das reine Aconitin veröffentlicht hat, ermittelte über die hier erwähnte Substanz, dass sie stickstofffrei, fast unlöslich in reinem, schwerlöslich in säurehaltigem Wasser, leicht löslich in Alkohol, fällbar aus letzterer Lösung durch viel Aether ist und dass sie sich beim Stehen ihrer Lösung in conc. Schwefelsäure schön rothviolett, ebenso beim Erwärmen mit Phosphorsäure, und schön roth mit Zucker und Schwefelsäure färbt.

Wir haben also bei gerichtlich chemischen Untersuchungen solche Fälle, wo reines Aconitin vorliegt, und solche, wo Theile der Sturmhutpflanzen und deren pharm. Präparate, resp. das unreine sog. deutsche Aconitin und das im Körper entstehende Zersetzungsproduct zu erwarten sind, zu unterscheiden.

Wo wir ersteres suchen wollen, haben wir zu beachten, dass es nach den Untersuchungen von Jürgens aus saurer Lösung nicht durch Petroläther und Benzin und nur in geringer Menge durch Chloroform ausgeschüttelt wird, während es aus alkalischer Solution schon in Petroläther, aber auch in Benzin und Chloroform übergeht und nach Verdunsten ersterer Lösung krystallinisch hinterbleibt. Dieses reine Aconitin zeigt keine Farbenreactionen mit Schwefelsäure, Zuckerschwefelsäure, Phosphorsäure, es giebt aber in schwach essigsaurer Lösung noch bei  $\frac{1}{200}$  Milligr. mit Jodkalium eine kryst. Verbindung, welche man am besten erhält, wenn man austrocknet und aus dem Rückstande den Ueberschuss des Jodkaliums durch einen Tropfen Wasser fortnimmt. Unter dem Mikroskop erkennt man tafelförmige Platten, in 224 Th. Wasser löslich. Vor Verwechslungen dieses Aconitins mit Conchinin schützen die Farbenreactionen des letzteren, der überaus scharfe Geschmack und die so sehr energischen Wirkungen des Aconitins, welche letztere durch Froschversuche leicht constatirt werden können. In concentrirteren Alkohollösungen reducirt Aconitin

Silbernitrat. Dieses krystallinische Aconitin, welches wir z. B. in dem neuerdings von Duquesnel verkauften Präparate anwenden, wird durch Jodwasser, Kaliumquecksilberjodid, Bromwasser bei Verdünnung 1:20000 gefällt oder getrübt, durch Jodjodkalium, Brombromkalium, Kaliumwismuthjodid bei 1:10000, durch Goldchlorid, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure bei 1:5000, durch Pikrinsäure bei 1:4000, durch Gerbstoff bei 1:2000. Sein Bromhydrat ist in 51 Th. Wasser löslich.

Bei Untersuchung von Objecten, welche unreines Aconitin oder Theile und Präparate von Aconit. Napellus etc. enthalten, wird man vorzugsweise mit Benzin und Chloroform aus alkalischer Lösung Alkaloid isoliren, und dieses wird folgendes Verhalten zeigen.

Beim vorsichtigen Erwärmen in einem Uhrgläschen mit 1—2 CC. officineller Phosphorsäure wird es allmählig röthlich und dann, sehr behutsam (unter Umrühren und Aufblasen) weiter erhitzt, violett werden. Zwar tritt eine ähnliche Reaction nach Otto auch beim (käufl.) Digitalin und Delphinoidin ein, doch sind diese durch ihre Schwefelsäure-Bromwasserreaction ausgezeichnet, die beim Aconitin negativen Erfolg hat. Nach den Versuchen von Adelheim tritt die von Prag, Hasselt und Otto empfohlene Phosphorsäurereaction erst bei Anwendung von 0,002 Grm. Aconitin einigermaassen erkennbar ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst gelb, dann — falls grössere Mengen vorhanden sind — nach 1—2 Minuten braun werdend, um sich endlich ganz allmählig durch Rothbraun, Hellrothbraun in Violettroth unzuwandeln und nach etwa 24 Stunden durch Rehbraun farblos zu werden. Die violette Färbung tritt allmählig vom Rande aus ein, um so langsamer, je grösser die Menge des Aconitins. Bei geringeren Mengen wird sie schon nach 2 Stunden beobachtet, bei grösseren nach 4—5 Stunden. Bei 0,0007 Grm. war sie kaum noch erkennbar. Mit Schwefelsäuredihydrat trat sie nicht so deutlich hervor; bei 0,0009 und 0,0018 Grm. nur spurweise. Mit Tri- und Tetrahydrat blieb sie ganz aus. Auch das Erwärmen des (deutschen) Aconitins mit conc. Schwefelsäure giebt die Violettfärbung nicht deutlicher als das Stehenlassen mit dieser Säure im Uhrgläschen bei gewöhnlicher Temperatur. Bei einzelnen Proben, die aus Organen isolirt waren, erschien fast momentan schöne rothe Färbung, die länger oder kürzer anhielt, später braun und dann violett wurde. Aehnliches beobachtete Schneider beim Zusammenkommen von käufl. Aconitin mit Zucker und Schwefelsäure. Unter den Fällungsmitteln für käufl. Aconitin nimmt die Phosphormolybdänsäure die erste Stelle ein. In Lösungen mit je 1 CC. einer Schwefelsäuremischung von 1:50 Gewth. Wasser bildet sich mit derselben sogleich ein Niederschlag bei 0,00007 Grm. erst nach  $\frac{1}{2}$  Stunde und bei 0,00006 Grm. war er noch kaum zu erkennen. Der Niederschlag ist anfangs grau und wird später bläulich. Dass er durch Ammoniak blau wird, hat Trapp gezeigt.

Jodtinctur giebt in solchen Lösungen bei Anwendung von 0,00003 Grm. kaum noch einen Niederschlag, bei concentrirteren Solutionen erfolgt derselbe deutlich.

Goldchlorid giebt unter ähnlichen Bedingungen noch mit 0,0003 Grm. Präcipitat, welches nach 24 Stunden reducirt und grau-gelb wird.

Kaliumwismuthjodid fällt etwa 0,0005 Grm.,

Gerbsäure noch 0,00003 Grm. käuff. Aconitins.

Kaliumquecksilberjodid gab bei über 0,0009 Grm. milchige Trübung unter dieser Menge opalisirende Flüssigkeit, bei 0,0001 Grm. auch diese kaum. Der Niederschlag färbt sich, trocken erhitzt, roth, mit Salpetersäure erhitzt ziegelroth, mit Barymsperoxyd und Schwefelsäure in der Kälte gelb, erwärmt roth (Duquesnel).

Kaliumkadmiumjodid veranlasste bei 0,005 Grm. starke Fällung, bei 0,0001 Grm. war sie kaum erkennbar.

Sublimat, Kaliumbichromat, Pikrinsäure und Rhodankalium fallen erst aus concentrirten Lösungen und Platinchlorid das käuff. Aconitin bekanntlich aus sehr concentrirten Solutionen nicht. Duquesnels Aconitin wird durch Platinchlorid aus concentrirten Lösungen gefällt, aber die Verbindung durch reines Wasser leicht wieder zersetzt.

Auch bei diesem Alkaloide müssen physiologische Reactionen angestellt werden, um mit ihrer Hülfe die Identität zu constatiren. Es können dabei die schon citirten Arbeiten als Grundlage dienen.

Vom reinen Aconitin, so wie Jürgens es dargestellt hat, bemerke ich noch, dass es linksdrehend und rhombisch krystallisirt, während seine Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffverbindungen, sein saures und neutrales Nitrat, desgl. das Brom- resp. Jodhydrür des Brom- und Jodaconitins monokl. krystallisiren. Krystall. Aconitin bedarf 64 Th. reinen Aethers, 39,2 Th. des offic. alkoholhaltigen Aethers, 2806 Th. Petroläthers, 726 Th. Wassers, 37 Th. absol. Alkohols, 24 Th. Alkohols von 90°<sub>0</sub> Tr., 5,5 Th. Benzol zur Lösung. In Chloroform ist es sehr leichtlöslich. Sein saures Nitrat löst sich in 39 Th., die Hydrobromverbindung in 51 Th., die Hydrojodverbindung in 225 Th. Wasser auf, das saure Nitrat in verdünnter Salpetersäure (8—10%) schwerer wie in reinem Wasser. Das Golddoppelchlorid, welches aus Aether-Chloroform kryst. erhalten wird, enthält 19,85%<sub>0</sub> Gold. Aus Aetherlösung wird reines Aconitin durch Jod gefällt und der Niederschlag kann aus Chloroform krystallisirt werden. Auch eine kryst. Bromverbindung kann in ähnlicher Weise erhalten werden.

Unter den bisher besprochenen Alkaloiden könnten bei Benutzung unseres Abscheidungsverfahrens namentlich Chinin, Conchinin, Cinchonin, Atropin und Hyoscyamin zu Verwechslungen mit käuff. Aconitin Anlass bieten. Eine Unterscheidung des Aconitins von diesen kann mit Hülfe des phys. Experimentes, der Farbenreactionen des Chinins, Conchinins, Atropins und Hyoscyamins erfolgen. Vom Cinchonin kann man durch die Reaction mit Jodkalium Aconitin unterscheiden.

Trennung vom Conchinin und Cinchonin wäre mit Hilfe von Platinchlorid möglich, welches diese beiden Alkaloide schon aus sehr verdünnten Lösungen fällt.

Bei der geringen Widerstandsfähigkeit des Aconitins und der übrigen Aconitalkaloide gegen verd. Mineralsäuren und Basen ist es rathsam, da, wo direct auf diese Alkaloide untersucht werden soll, das Object sogleich mit Alkohol unter Zusatz von wenig Weinsäure zu extrahiren und, wo nach Abdestilliren des Alkohols alkalische Lösungen auszusütteln sind, durch Natr. bicarbon. die Alkalescenz zu bewirken.

§. 217. Ueber das Napellin sagte Hübschmann, dass es in Aether und Benzol unlöslich sei, leichtlöslich aber in Chloroform, Weingeist, abs. Alkohol und Wasser. Aus conc. Weingeistlösung werde es durch Aether gallertartig gefällt. In wässriger Solution bewirkten Alkalicarbonate Trübung. In den Salzlösungen verursache Ammoniak allmählig eine gelatinöse Abscheidung. Gerbsäure fälle weiss, ebenso neutrales Bleiacetat, dessen Ueberschuss aber das entstandene Präcipitat wieder löse. Basisches Bleiacetat fälle nur aus wässriger, nicht aus alkoholischer Lösung. Goldchlorid liefere blassgelben Niederschlag. Phosphormolybdänsäure solle in schwefelsaurer Lösung gleichfalls fällen, concentrirte Schwefelsäure das Napellin<sup>1)</sup> ohne Färbung lösen. H. hat es später farblos erhalten. Ich hatte durch Marquart in Bonn eine kleine Probe Napellin bezogen, die aber braun und extractartig war, mit der Herr Adelheim einige Versuche ausführte.

In saurer wässriger Lösung gab sie einen kleinen Antheil an Petroleumäther ab, der, nach Verdunsten des letzteren, durch Schwefelsäure und Phosphormolybdänsäure wie käufl. Aconitin verändert wurde. Auch die ammoniakalische wässrige Solution gab an Benzin etwas ab, welches sich in diesen Reactionen dem käufl. Aconitin ähnlich verhielt. Schroff jun. hat u. A. ein Napellin untersucht, welches in einigen Punkten von dem beschriebenen abweicht. Von der Identität des Acolyctins und Napellins bin ich noch nicht überzeugt.

§. 218. Das Nepalin oder Pseudoaconitin ist nach Jürgens in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroläther etc. leichter löslich wie Aconitin. Beim Verdunsten einiger dieser Lösungen bleibt es krystallinisch zurück. Die besten Krystallisationen erhält man, wenn man das Nepalin in Alkohol löst und Wasser bis zur Trübung zusetzt. Nach einigen Stunden scheiden sich dann beim ruhigen Stehen schöne Sphärokrystalle aus. Das Goldsalz konnte ebenso wie das des

<sup>1)</sup> Vierteljschr. f. pr. Pharm. Bd. 14, p. 101. In seinem Briefe an Flückiger spricht er im Gegensatz zu seinen älteren Angaben davon, dass Napellin aus seiner Salzlösung durch Ammoniak nicht gefällt wird. Jürgens hält Napellin für identisch mit dem durch Spaltung aus Aconitin erhaltenen Aconin. Ueber dieses und das Piraconitin sind demnächst weitere Mittheilungen von Jürgens zu erwarten.

Aconitins kryst. erhalten werden und enthielt 19,44 Gold. Ein Alkaloid, welches ich durch Vermittelung eines Hamburger Droguisten von Morson unter dem Namen engl. Aconitin bezog, war farblos und völlig löslich in Aether und bestand z. Th. aus Nepalin. Beim Behandeln seiner sauren und alkalischen Lösungen mit Petroleumäther, Benzin, Amylalkohol und Chloroform verhielt es sich dem käüfl. Aconitin gleich. Aus sauren reinen Alkaloidlösungen ging Nichts in Petroleumäther über, wohl aber aus Organen der mit diesem Nepalin vergifteten Thiere und aus den Knollen des *Aconitum ferox*. Reines Nepalin lässt sich aus saurer Lösung auch durch Benzin nicht und nur spurweise durch Chloroform ausschütteln. Aus alkalischer geht es aber, wenn auch schwer, in Petroläther über. Durch Benzin und Chloroform war es aus alkalischer Lösung leicht zu isoliren.

Wir begegnen also auch hier wieder ähnlichen Differenzen zwischen dem reinen und dem käüfl. resp. aus Organen isolirten Alkaloid wie beim Aconitin. Reines Nepalin giebt keine Farbenreaction mit Schwefel- und Phosphorsäure, aber das käüfl. Präparat und das aus Organen mit Nepalin vergifteter Thiere isolirte Alkaloid verhält sich mit dem unter ähnlichen Verhältnissen gewonnenen Aconitinderivat ziemlich gleich. Es färbt sich mit Schwefel- und warmer Phosphorsäure allmählig violett.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bei etwa 80° sahen wir die Röthung allmählig deutlicher als beim käüfl. Aconitin eintreten, die Reaction mit Schwefelsäure und Zucker trat nicht so ein wie beim käüfl. Aconitin. Als ein wesentlicher Unterschied zwischen Nepalin und Aconitin ist das ungleiche Verhalten gegen rauch. Salpetersäure und alkoh. Kalilauge zu erwähnen. Nepalin verhält sich hier dem Atropin ähnlich, Aconitin giebt keine Farbenreaction. Die Reaction des reinen Nepalins gelang Jürgens bei  $\frac{1}{50}$  Milligr. (Vergl. §. 208.)

Wurde Nepalin wie bei der Arnold'schen Probe auf Atropin behandelt, so gaben  $\frac{1}{10}$  Milligr. noch schwache Rothfärbung.

Herr Jürgens erhielt durch Jod- und Bromwasser, Kaliumwismuthjodid, Phosphorwolframsäure noch in Verdünnung 1:20000 Niederschläge oder Trübungen, durch Phosphormolybdänsäure und Kaliumquecksilberjodid bei 1:10000, Kaliumkadmiumjodid 1:8000, Gerbsäure 1:5000, Ferrocyankalium 1:100.

Aehnlich dem Aconitin giebt Nepalin mit Jodkalium eine schwerlösliche krystallin. Jodwasserstoffverbindung, deren nadelförmige, häufig zu Drusen vereinigte Krystalle noch mit  $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{50}$  Milligr. erhalten wurden.

§. 219. *Lycaconitin* und *Myoctonin*, die beiden Alkaloide, welche ich in Gemeinschaft mit Spohn<sup>1)</sup> aus dem Aconit. *Lycocotnum* abgeschieden habe, wurden bisher nur amorph gewonnen. Sie unterscheiden sich durch ihr ungleiches Verhalten gegen alkoholfreien

<sup>1)</sup> Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1884, N. 20—24.

Aether von einander. In letzterem ist Lycaconitin löslich, Myoctonin sehr schwerlöslich. Im Uebrigen zeigen beide Alkaloide fast genau dieselbe Wirkung auf Thiere und gleichen dieselben auch sonst einander in manchen Eigenthümlichkeiten.

Die Wirkungen beider Alkaloide habe ich durch die Herren Jacobowsky und Salmonowitz<sup>1)</sup> untersuchen lassen. Ihre Versuche ergaben, dass beide Gifte dem Curare ähnlich wirken und dass Dosen von  $\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{4}$  Milligr. Lycaconitin und etwa  $\frac{1}{2}$  Milligr. Myoctonin im Stande sind, bei *Rana temporaria* das charakteristische Krankheitsbild hervorzurufen.

Bei Abscheidung der beiden Alkaloide aus Theilen vergifteter Thiere etc. können folgende Gesichtspunkte benutzt werden. Lycaconitin und Myoctonin werden aus sauren Auszügen durch Petroläther nicht, durch Benzin nur spurweise, durch Chloroform leichter ausgeschüttelt. Aus ammoniakalisch gemachter Lösung werden sie gleichfalls nicht durch Petroläther, wohl aber durch Benzin und Chloroform isolirt. Für die Praxis würde wohl die Gewinnung durch Benzin aus alkal. Lösung nach Reinigung der sauren durch Petroläther anzurathen sein.

Lycaconitin (zuvor entwässert) schmilzt bei 116,4°; in Petroläther ist es nur spurweise löslich; in Benzin, absol. Alkohol, Schwefelkohlenstoff. Chloroform löst es sich fast in jedem Verhältniss; Aether nimmt 6,1<sup>0</sup>%, Wasser 0,75<sup>0</sup>% bei Zimmertemperatur auf. Lycaconitin ist rechtsdrehend, es reagirt alkalisch. Das Golddoppelsalz des L. enthält 20,13<sup>0</sup>% Gold.

Myoctonin schmilzt bei 143—144°; es löst sich in ca. 42 Th. Wasser, wird durch dasselbe aber (ebenso wie Lycaconitin) zersetzt. Gegen Petroläther, Schwefelkohlenstoff, abs. Alkohol verhält es sich dem Lycaconitin ähnlich. Von alkoholfreiem Aether wird es zu 1,25<sup>0</sup>% aufgenommen. Es ist gleichfalls rechtsdrehend und alkalisch reagirend. Das Golddoppelsalz des M. enthält 20,04<sup>0</sup>% Gold, ist aber unbeständig.

Die meisten Farbenreactionen, welche mit den beiden Alkaloiden beobachtet wurden, sind nicht sehr charakteristisch und in praxi wenig werthvoll. Conc. Schwefelsäure löst rothbraun in's Röthliche spielend, Schwefelsäure und Zucker färben ebenso, Selenschwefelsäure bei schwachem Erwärmen rosa bis blaviolett, syrupdicke Phosphorsäure beim Erwärmen auf 80° schmutzig violett, Vanadinschwefelsäure (mit Bihydrat) nur theilweise violett, Fröhde's Reagens giebt keine charakt. Reaction, Schwefelsäure und Brom geben vorübergehend violette Färbung. Mischt man mit etwa 2 Th. Aepfelsäure und dann mit conc. Schwefelsäure, so wird Lycaconitin erst nach ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde hellviolett oder kirschroth, Myoctonin auch das kaum (Untersch. von Delphinoidin).

Behandlung mit rauchender Salpetersäure und alkohol. Kalilauge wie beim Atropin und Nepalin giebt beim Lycaconitin rothbraune, beim Myoctonin gelbe, dann röthliche Färbung.

<sup>1)</sup> Jacobowsky, „Beitr. z. Kenntn. der Alkaloide des Acon. Lycoc. I. Lycaconitin“. Diss. Dorpat 1884. Salmonowitz, „Beitr. z. Kenntn. der Alkaloide des Acon. Lycoctonum II. Myoctonin“. Diss. Dorpat 1885. Vergl. ferner Einberg, „Beitr. z. Kenntniss des Myoctonins“. Diss. Dorpat 1887 und Dohrmann, „Beitr. z. Kenntn. d. Lycaconitins“. Diss. Dorpat 1888.

In Lösungen des Lycaconitins von 1:1250 bewirken Kaliumwismuth-, Kaliumquecksilber-, Kaliumkadmiumjodid, Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Goldchlorid, Brombromkalium, Pikrinsäure Niederschläge oder Trübungen. Phosphorwolframsäure, Gerbstoff, Platinchlorid bewirken erst in conc. Lösungen Präcipitate. Ziemlich ähnlich ist die Empfindlichkeit des Myoconins gegen die Gruppenreagentien.

Bei Darreichung per os wird (von Katzen) Lycaconitin nur unvollständig durch den Magen resorbirt, das in's Blut gelangende theilweise durch den Harn, theilweise durch den Darm ausgeschieden. Die länger im Körper verweilenden Antheile des Alkaloides scheinen zersetzt und wirkungslos zu werden. Auch nach Subcutananwendung wird ein Theil des Giftes rasch durch Niere und Darm (Galle?) abgeschieden. Die Darmschleimhäute werden durch Lycaconitin nicht wie durch Aconitin afficirt. Myoconin verhält sich sehr ähnlich. Nach Einführung der Gifte in den Körper sind sie in allen Organen, mit Ausnahme von Hirn und Rückenmark, aufgefunden, reichlich im Magen, Dünndarm, Blut, Leber, Galle, Urin.

Der Fäulniss leisten sie in Leichentheilen einige Wochen Widerstand.

Vom Lycoctonin, welches ich bereits oben als Zersetzungsproduct des Lycaconitins und Myoconins bezeichnet habe (es entsteht namentlich leicht unter Einfluss verdünnter Natronlauge), sagt Hübschmann, dass es leichtlöslich sei im Alkohol, etwas schwerlöslich im Aether und wenig löslich im Wasser, doch reagire das damit geschüttelte Wasser alkalisch und schmecke bitter. Conc. Schwefelsäure löse gelb. Letzterem widerspricht Flückiger, der beim L. mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Chromsäure und Schwefelsäure keine Färbungen erhielt. In den Solutionen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure bringe Gerbsäure weissen Niederschlag hervor. Dem fügt Flückiger hinzu, dass Lycoctonin bei 98° zusammensintere, Dohrmann fand den Schmelzpunkt bei 98,8°. Flückiger sah, dass das geschmolzene Alkaloid beim Erkalten amorph, aber durch Dämpfe heissen Wassers sofort wieder in Krystallbüschel ungelagert werde. Er bezeichnet es weiter als in Chloroform leicht löslich, in Amylalkohol, Terpentinöl, Mandelöl und Petroleumäther beim Erwärmen löslich. 1 Th. verlangt 250 Th. Wasser von 17°. Flückiger sagt ferner, Sublimat, Kaliumplatincyanür, Platinchlorid, Kaliumsilbercyanid, Phosphormolybdänsäure (Alkaloidlösungen — Solutionen der Salze werden gefällt), Jodkalium und Bromkalium fällten nicht, wohl aber Tannin, Bromquecksilber, Kaliumkadmiumjodid, Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium, Bromwasser, Brombromkalium und Kaliumquecksilberjodid. Letzterer Niederschlag werde bald krystallinisch. Kaliumquecksilberbromid fälle in 1:600 Lösung nach einigen Tagen krystallinisch.

Ich füge hinzu, dass wir es in 4 Th. absol. Alkohol, 58,4 Th. Aether, 64,5 Th. Benzol, ca. 3 Th. Chloroform löslich, rechtsdrehend fanden. Durch Einwirkung heissen Wassers unter Druck erhielten wir aus Lycaconitin und Myoconin das in saurer Lösung stark

fluorescirende Lycaconin, welches in dieser Lösung durch Chlorwasser roth bis violettroth sich färbt.

Lycocotonin und Lycaconin wirken bei Fröschen den Muttersubstanzen ähnlich, aber viel schwächer; letzteres gilt namentlich von Lycocotonin.

### Die Delphiniumalkaloide: Delphinioidin, Delphinin, Staphisagrin.

§. 220. In den Stephanskörnern (Semen Staphidis agriae) hatte man früher zwei verschiedene Alkaloide, das in Aether lösliche sog. Delphinin und das darin unlösliche sog. Staphisagrin aufgefunden. Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Marquis<sup>1)</sup> ausgeführt habe, lieferten den Beweis, dass die in Aether lösliche Alkaloidmasse noch ein Gemenge darstellt, welches in einen schön krystallisirenden Körper, dem wir den Namen Delphinin liessen, und einen bisher nur amorph erhaltenen, den wir Delphinioidin nannten, zerlegt werden konnte. Beide scheinen qualitativ und quantitativ ziemlich gleich zu wirken und in ihren physiol. Reactionen viel Aehnlichkeit mit dem Aconitin und Nepalin zu besitzen. Das Staphisagrin, dessen Existenz wir bestätigen konnten, nähert sich in den physiol. Wirkungen dem Lycaconitin, Myocotonin und Curare. Einige Vergiftungen mit Auszügen der Staphisagriasamen sind in der Literatur verzeichnet.<sup>2)</sup>

Von den Eigenschaften der 3 Alkaloide möge hier Folgendes erwähnt werden. Delphinin scheidet sich aus Aether in schön tafelförmigen oder prismatischen Krystallen des rhombischen Systems aus, die bei 120° noch nicht schmelzen. Es löst sich in ca. 50000 Th. Wasser; 20,8 Th. Alkohol (98° „ Tr.); 11 Th. Aether; 15,8 Th. Chloroform. In Alkohollösung reagirt es alkalisch; letztere bewirkt auf der Zunge anfangs rein bitteren Geschmack; erst nach einigen Minuten erfolgt Gefühl von Vertäubung. Das Goldsalz hat 26,7° „ Gold. Mit Schwefelsäure, Fröhde's Reagens, Schwefelsäure und Zucker, resp. Brom oder Salpetersäure giebt es keine auffallenden Farbenreactionen, mit den meisten Gruppenreagentien schon bei ziemlich starker Verdünnung die gewöhnlichen Fällungen.

Delphinioidin<sup>3)</sup> löst sich in 6475 Th. Wasser, 3 Th. alkoholfreien Aethers, fast in jedem Verhältniss in absol. Alkohol und in Chloroform. Es schmilzt zwischen 110° und 120° und ist wie auch Delphinin optisch inactiv. Es reagirt gleichfalls alkalisch und schmeckt weniger scharf wie Delphinin. Das Goldsalz hatte 30,4° „ Gold.

In conc. Schwefelsäure löst es sich dunkelbraun, später rothbraun werdend, in Fröhde's Reagens braun, später blutroth bis tief kirschroth. Mischt man Delphinioidin mit einem Tropfen conc. Zuckersyrup und darauf mit Schwefelsäure, so zeigt sich braune und dann tief grüne Färbung, mischt man das Alkaloid mit 2 Theilen Aepfelsäure und dann mit conc. Schwefelsäure, so tritt orange, dann

<sup>1)</sup> Ueber die Alkaloide des Delphinium Staphisagria. Arch. f. exper. Pathol. und Pharmacol. Jg. 7, p. 55 und Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1877.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Ztschr. d. allgem. Oesterreich. Apoth.-Ver. Jg. 7, p. 195 und Union pharm. Jg. 1881, p. 710.

<sup>3)</sup> Mitunter fanden wir dem Delphinioidin noch ein viertes, ihm ebenfalls gleichwirkendes Alkaloid, das Delphisin, beigemengt, welches in nadelförmigen Krystallen erhalten wird.

rosa, violette und endlich blauviolette Färbung ein. Giebt man zur Schwefelsäurelösung etwas Brom (vergl. beim Digitalin), so tritt schön violettrothe, in Kirsch- und Blutroth übergelende Färbung ein. Auch das Delphininoidin wird bei Behandlung mit den gewöhnlichen Alkaloid-Fällungsmitteln schon bei grosser Verdünnung präcipitirt.

Staphisagrין haben wir gleichfalls bisher nur amorph erhalten. Wir fanden es in 200 Th. Wasser, 885 Th. alkoholfreien Aethers, fast in jedem Verhältniss in absol. Alkohol und in Chloroform löslich. Es schmilzt bei wenig über 90°, schmeckt dem Delphinin ähnlich, ist optisch inactiv, alkalisch reagirend; sein Goldsalz lieferte 29,7% Gold (wahrscheinlich ist letzteres, ebenso wie das des Delphininoidins, schon beim Auswaschen etwas zersetzt und dadurch goldreicher geworden).

Von conc. Schwefelsäure wird Staphisagrין um so weniger roth oder violett gelöst, je reiner es ist; Fröhde's Reagens löst braunroth, dann violettbraun. Zucker und Schwefelsäure machen nur braun, nicht grün, Schwefelsäure und Brom machen nur vorübergehend röthlich. Rauchende Salpetersäure löst fast blutroth, Salzsäure blaugrünlichgelb.

Delphinin, Delphininoidin und Staphisagrין zeigen eine ziemlich geringe Widerstandsfähigkeit gegen Mineralsäuren und Basen incl. Ammoniak. Will man direct auf diese Alkaloide untersuchen, so ist es rathsam, das Object mit weinsäurehaltigem Alkohol zu extrahiren, dann den Weingeist abzudestilliren und, falls Ausschüttelungen in alkalischer Lösung vorgenommen werden sollen, die Alkalescenz durch Zusatz von Natron bicarbon. herbeizuführen. Bei den Ausschüttelungen mit den drei von mir vorzugsweise benutzten Lösungsmitteln zeigen Delphininoidin und Staphisagrין ein ziemlich gleiches Verhalten. Sie gehen aus saurer Lösung nicht in Petroläther und Benzin, spurweise in Chloroform, aus alkalischer kaum spurweise in Petroläther, leicht in Benzin und in Chloroform über. Das krystallinische Delphinin gleicht insofern dem krystallinischen Aconitin, als es aus saurer Lösung durch keines der 3 Solventien in namhafter Menge aufgenommen wird, wohl aber aus alkalischer Lösung durch Petroläther, Benzin und Chloroform.

Ueber das Alkaloid des Delphinium Consolidata hat E. Masing Mittheilungen gemacht<sup>1)</sup>, über die Wirkung der Blüthe von Delphinium Ajacis vergl. Benvenuti.<sup>2)</sup>

**Die Veratreenalkaloide: Veratrin, Sabadillin, Sabatrin, Veratroidin, Jervin.**

§. 221. Veratrin<sup>3)</sup> ist der wirksame Bestandtheil der Sabadillsamen (von Sabadilla officinalis Brandt).

<sup>1)</sup> Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 22, p. 33 (1883).

<sup>2)</sup> Giorn. Ital. dell. ma. ven. e della Pelle. Arch. d. Pharm. Jg. 1883, p. 472. Ueber ein delphininartiges Ptomain vergl. §. 163.

<sup>3)</sup> Früher nannte Brandes das Alkaloid „Sabadillin“. Später ging dieser Name auf eine zweite, in geringer Menge in den Sabadillsamen vorhandene Pflanzenbase über. Im Wurzelstocke von Veratrum album, Lobelianum, nigrum

Ueber die innerliche Wirkung dieses Alkaloides ist zu sagen, dass sie sich in einem starken Reiz auf Magen und Darm äussert, in Folge dessen Erbrechen, mildere und heftigere Entzündungserscheinungen eintreten. Bei Thieren hat man letztere bis zu vollständiger Gastroenteritis vorschreiten sehen. Wie schon die anfangs eintretende Vermehrung und die später folgende Verlangsamung des Herzschlages andeutet, combiniren sich mit jenen localen Affectionen auch solche, welche für einen Uebergang des Giftes in das Blut sprechen.<sup>1)</sup> Bei Vergiftungsversuchen mit Katzen, die unter meiner Leitung von G. P. Masing angestellt sind, konnte nach dem Tode leicht Veratrin im Blute nachgewiesen werden; ebenso im Harn, der vor dem Tode gelassen worden. Es wird sogar sehr schnell durch den Harn wieder aus dem Körper entfernt. Für eine besondere Neigung der Leber, Milz, des Pancreas, des Hirns, der Nieren etc. von dem Gifte zurückzuhalten, konnten keine Anzeichen gewonnen werden. In den Faeces haben wir es nicht nachweisen können. Bei Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange wird man wohl meistens noch einen Theil des Giftes im Magen oder oberen Theile des Darmes auffinden, darf aber auch das Blut nicht ausser Acht lassen. Da bei Vergiftungen mit Veratrin meist bald Erbrechen eintritt, so ist auch der Fall im Auge zu behalten, dass ein Theil des Giftes mit dem Erbrochenen wieder den Körper verlassen habe. Die vorliegenden Sectionsberichte sprechen häufig von einer beobachteten Hyperämie des Hirns und der Hirnhäute, der Lungen und Nieren. Bei äusserlicher Anwendung (z. B. in Form des Unguentum Veratrinum) bewirkt das Veratrin Prickeln, stechenden Schmerz und endlich Kältegefühl an der betroffenen Stelle. Die geringsten Mengen von Staub dieses Alkaloides verursachen, wenn sie auf die Nasenschleimhaut gelangen, Schmerz und heftiges Niesen. Auf die Conjunctiva des Auges gebracht, äussert das Veratrin ebenfalls seine local reizende Wirkung im hohen Grade, doch prävaliren hier die Entzündungserscheinungen an der direct betroffenen Stelle. Es zeigt sich dabei allerdings mitunter Dilatation der Pupille, aber ebenso auch umgekehrt Myose.

§. 222. Die Abscheidung des Veratrin's gelingt nach den Methoden mittelst Petroleumäther, Chloroform, Amylalkohol oder

u. viride ist das Alkaloid Jervin (identisch mit Woods Viridin) und das Veratroidin aufgefunden. In den Colchicumzwiebeln, in welchen Pelletier früher Veratrin vermuthete, findet es sich gleichfalls nicht. Ueber die physiol. Wirkungen des Jervins und Veratroidins hat Wood in der Philadelphia Med. Times Jahrg. 1874 einen beachtenswerthen Aufsatz veröffentlicht. Ueber die Eigenschaften des Veratroidins und Jervins siehe Tobien, „Beitr. zur Kenntniss der Veratrum-Alkaloide“. Diss. Dorpat 1877.

<sup>1)</sup> Ueber die physiologische Wirkung des Veratrin's, namentlich seine Bedeutung als Muskelgift ist nachzulesen Guttman's Mittheilung im Arch. f. Anat. u. Phys. 1886, p. 495. Vergl. ferner Pégaitaz im Arch. f. klin. Med. Bd. 6, p. 156. Böhm, „Studien über Herzgifte“. Würzburg 1871, Fick und Böhm, „Ueber die Wirkung des Veratrin's auf die Muskelfaser“. Vergl. auch Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1887. Ref. p. 797.

Benzin. Man darf aber nicht ausser Acht lassen, dass ein Theil des Alkaloides bereits der sauren wässrigen Lösung durch Benzin, namentlich aber durch Chloroform und Amylalkohol entzogen wird. Da Petroleumäther das Alkaloid aus einer (schwefel-)sauren wässrigen Lösung nicht fortnimmt, so ist diese Flüssigkeit zur Reinigung der Auszüge und da er aus alkalischer Lösung, wenn auch nur geringe Mengen Veratrin auf einmal auszieht, so kann man den Petroläther auch zur Abscheidung desselben benutzen, trotzdem die Löslichkeit in ihm nicht so bedeutend als z. B. die in Benzin, Chloroform oder Amylalkohol ist. Beim Verdunsten der Lösung in Petroleumäther, Benzin oder Chloroform bleibt das Alkaloid als eine kaum gefärbte, meistens harzig amorphe Masse zurück.

Zur Erkennung des Veratrins kann noch namentlich auf folgende Eigenschaften Rücksicht genommen werden.

Es ist weiss, aus Weingeist krystallisirt es schwierig in farblosen Prismen, die an der Luft verwittern. Bei erhöhter Temperatur (etwa 144° C.) schmilzt es zu harzähnlicher Masse, bei noch höherer Temperatur sublimirt es theilweise krystallinisch (vergl. §. 159). Es ist leicht löslich in Weingeist (in 3 Theilen) und Chloroform (etwa 2 Theile), etwas schwerer löslich in Benzin, Amylalkohol und in Aether (in etwa 10 Theilen), noch schwerer in Petroleumäther. Wasser löst 1 pro mille. Verdünnte Säuren lösen leicht zu schwer krystallisirbaren Salzen. Aus der sauren Lösung wird es durch Kali, Natron, Ammoniak und Alkalicarbonate präcipitirt. Der Niederschlag ist im Ueberschusse von Kali löslich; kalte Ammoniakflüssigkeit nimmt kleinere Mengen auf, die sich beim Erhitzen zum Theil wieder abscheiden. Saure kohlensaure Alkalien fallen in der Kälte nicht, in der Hitze theilweise.

Ueber das höchst charakteristische Verhalten des Veratrins gegen Schwefelsäure, Erdmann'sches Reagens, Vanadinschwefelsäure, Fröhde's Reagens etc., sowie über das Verhalten dieses Alkaloides gegen Mayer'sches Reagens, ist schon in §. 159 (18. a. c. e. f. u. 4) gesprochen. Die schöne rothe Färbung, welche in der Lösung in concentrirter Schwefelsäure allmählig, oder auf vorsichtigen Zusatz von etwa dem gleichen Volum Bromwasser sogleich eintritt, kann mit der Brucinreaction nicht verwechselt werden. Einer Verwechslung mit Salicin, Populin, Colocynthin und Syringin ist durch deren Reaction gegen Fröhde's Reagens, gegen Oxydationsmittel und durch die Salzsäurereaction des Veratrins vorgebeugt.

Letztere besteht darin, dass Veratrin, einige Zeit lang mit concentrirter wässriger Salzsäure erwärmt, diese prachtvoll roth färbt.

Ich habe durch Herrn G. P. Masing die Empfindlichkeit dieser Reaction mit derjenigen der Schwefelsäurereaction vergleichen lassen. Letztere kann noch bei Anwendung von 0,00034 Grm. Veratrin deutlich, von 0,00017 Grm. schwach und von 0,000085 Grm. kaum erlangt werden. Die Salzsäurereaction ist bei 0,00017 Grm. noch sehr deutlich, bei 0,000085 Grm. nicht mehr zu erkennen. Ein Vorzug der Salzsäurereaction ist der, dass sie, falls das Alkaloid nicht ganz rein abgeschieden sein sollte, länger erkennbar bleibt als die der Schwefelsäure.

Die Probe mit Salzsäure wurde in der Regel so angestellt, dass der auf dem Uhrgläschen befindliche Alkaloidrückstand mit 1 CC. rauchender Salzsäure übergossen und möglichst schnell darin gelöst wurde. Die wieder in ein Reagensglas gebrachte Flüssigkeit wurde dann etwa 1—2 Minuten lang im Sieden erhalten. Strychnin, Caffein und Chinin stören weder die Salzsäure- noch die Schwefelsäurereaction. Man kann die rothe Veratrinlösung wochenlang aufbewahren, ohne dass sie ihre Farbe verliert. Beim Syringin wird zwar auch beobachtet, dass es sich mit concentrirter Salzsäure roth oder blau färbt<sup>1)</sup>, doch tritt die Färbung schon in der Kälte ein und schwindet beim Erwärmen. Beim Sanguinarin ist es ähnlich. Auch die intensive Färbung, welche Rhoeadin mit Salzsäure annimmt, tritt schon in der Kälte (schnell) ein.

Eine sehr beachtenswerthe Reaction hat Weppen mitgetheilt. Gemenge von ca.  $\frac{1}{10}$  Milligr. Veratrin mit 2 bis 4 Gewth. Zucker werden, wenn sie mit wenig conc. Schwefelsäure durchfeuchtet werden, anfangs gelb, nach einiger Zeit dunkelgrün, später schön blau, zuletzt missfarben violett. Dem Veratrin völlig gleich verhält sich, wie ich gefunden habe, Jervin (aus Veratrin album und viride), nicht aber Sabadillin und Sabatrin (siehe später), auch nicht das Veratroidin. Ueber das Verhalten des Veratrins bei der Vitalischen Reaction vgl. §. 208.

Die Empfindlichkeit gegen andere Reagentien stellte sich folgendermassen heraus.

Je 0,1 Milligr. in 0,5 CC. schwefelsäurehaltigen Wassers gelöst (1:5000), gaben mit Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und mit Gerbsäure deutliche Trübung. Durch Phosphorwolframsäure und durch Kaliumwismuthjodid wurden sie schwach, durch Kaliumkadmiumjodid sehr schwach und durch Goldchlorid nicht getrübt.

0,5 Milligr. in 0,5 CC. schwefelsäurehaltigem Wasser (1:1000) gaben mit Goldchlorid und mit Pikrinsäure deutlichen, mit Platinchlorid sehr geringen, mit Kaliumbichromat keinen Niederschlag.

1 Milligr. in 0,5 CC. gelöst (1:500) wurden durch Kaliumbichromat deutlich, durch Rhodankalium und durch Jodkalium schwach, durch Quecksilberchlorid kaum erkennbar getrübt.

Andere Reactionen:

1. Ueberchlorsaures Kali, ebenso rothes Blautlaugensalz geben selbst in ziemlich concentrirten Lösungen keinen krystallinisch werdenden Niederschlag.

2. Nitroprussidnatrium verursacht geringe Trübung.

§. 223. Nach unserer Abscheidungsmethode würde Veratrin durch Petroleumäther gemeinsam mit Strychnin, Brucin, Chinin und Emetin, Aconitin, Nepalın gewonnen. Einer Verwechslung, wo

<sup>1)</sup> Löst man kalt, so sieht man meistens bald Blaufärbung, die in den nächsten Stunden an Intensität zunimmt.

es sich um rein qualitativen Nachweis handelt, ist durch das Verhalten des Veratrin gegen Salzsäure vorgebeugt. Eine Trennung von Strychnin und Brucin kann mit Hilfe der leichtern Löslichkeit des Veratrin in absolutem Aether versucht werden. Chinin würde, wie schon §. 187 bemerkt worden, wenigstens aus concentrirteren Lösungen durch saures kohlenensaures Natron (in der Kälte) präcipitirt werden. Ueber ein veratrinartiges Ptomain vgl. §. 163.

Schon erst ist davon die Rede gewesen, dass in den Sabadill-samen<sup>1)</sup> ein zweites Alkaloid vorhanden, welches man Sabadillin genannt hat. Untersuchungen, die ich in Gemeinschaft mit Weigelin ausgeführt habe, liessen die Existenz desselben bestätigen und auch noch eine dritte Base auffinden, welche wir Sabatrin genannt haben. Wir haben hier um so mehr Veranlassung, auf diese Stoffe einzugehen, als sie beide durch dieselben Methoden wie das Veratrin isolirt werden und in den charakteristischen Reactionen gegen Schwefel- und Salzsäure so vollständig mit dem Veratrin übereinstimmen, dass man selbst spectroscopisch keine Unterschiede nachweisen kann. (Vergl. übrigens §. 223.) Im physiologischen Verhalten weichen beide so bedeutend vom Veratrin ab, dass sie kaum als Gifte bezeichnet werden können.

Das Hauptgewicht muss demnach, wo man glaubt Veratrin gefunden zu haben, wiederum auf die physiologische Reaction gelegt werden.

Durch die Weigelin'schen Untersuchungen hat es sich herausgestellt, dass reines Veratrin in essigsaurer Lösung 4:1000 bei einem grossen Frosche (*rana temporaria*) noch sehr energisch wirkt, wenn es in der Dosis von 0,0004 Grm., d. h. 0,1 CC. Lösung angewendet wird. Es treten sehr schnell Brechbewegungen ein, die Herzbewegungen verlangsamen sich; während vor subcutaner Anwendung obiger Menge der Herzschlag = 60 pr. Minute war, wurde derselbe nach 10 Min. 32 und nach 90 Min. 8 beobachtet, worauf er ganz unregelmässig wurde, zeitweise völlig sistirte.

Tetanus stellte sich bei Fröschen erst nach grösseren Dosen ein. Bei einem mittelgrossen Frosche wurden nach 0,002 Grm. (0,5 CC. Lösung) fast sogleich Brechbewegungen, nach 15<sup>m</sup> exquisite Streckkrämpfe, nach 1<sup>h</sup> der Tod beobachtet.

Vom Sabatrin bewirkten bei einem mittelgrossen Frosche 0,0006 Grm. (0,15 CC. Lösung) nur anfänglich eine schwache Steigerung der Herzfrequenz, sonst durchaus keine Störung. Als einem mittelgrossen Frosche 0,1 Grm. trocknen Sabatrin unter die Haut gebracht wurde, trat zwar allmählig Lähmung der Extremitäten und am anderen Tage der Tod ein, es wurde aber durchaus nichts von den charakteristischen Symptomen einer Veratrinvergiftung bemerkt.

Genau wie das Sabatrin wirkte Sabadillin. Das Sabatrin und Sabadillin theilen auch die chemischen Reactionen des Veratrin gegen Kaliumquecksilberjodid, Kaliumkadmiumjodid, Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium, Goldchlorid, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Gerbsäure. Sie werden wie dieses selbst aus concentrirteren Lösungen durch Kaliumeisencyanür, Eisenchlorid, Natriumirridiumchlorid und Bromwasser nicht gefällt. Aber sie werden — abweichend vom Veratrin — in Lösungen 1:150 auch durch Kaliumbichromat, Rhodankalium, Ferridcyankalium, Natriumphosphat, Palladiumchlorür, Pikrinsäure, Kaliumirridiumsquesquichlorid, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Jod-

<sup>1)</sup> „Beitr. z. gerichtl. Chem.“, p. 85 u. Weigelin. „Unters. über die Alkaloide d. Sabadillsamens“. Diss. Dorpat 1871. Siehe ferner Bosetti im Arch. f. Pharm. Jg. 1883, p. 81 u. Schmidt und Köppen in d. Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1876, p. 1115.

kalium nicht präcipitirt. Man möchte glauben, dass gerade dieses Verhalten bei der Diagnose Nutzen gewähren könnte. Leider aber ist zu bemerken, dass unsere Versuche neben dem Veratrin die Existenz einer zweiten im Wasser leicht löslichen Base ergeben haben, die physiologisch mit ihm gleichwirkend ist, aber deren Niederschläge mit den genannten Reagentien weit leichter löslich sind, als die des gewöhnlichen Veratrins. Zur Unterscheidung liesse sich erstens das verschiedene Verhalten des Veratrins einer- so wie das des Sabatrins und Sabadillins andererseits gegen Chlorwasser verwerthen. Veratrin löst sich in diesem Reagens gelblich und seine Solution wird durch Ammoniak rein goldgelb. Die beiden anderen Alkaloide färben sich mit Chlorwasser nicht und ebensowenig in dieser Lösung mit Ammoniak. Brauchbarer noch scheint mir zweitens das ungleiche Verhalten der drei Alkaloide gegen Schwefelsäure und Zucker zu sein. Wie das Veratrin gegen diese Reagentien wirkt, habe ich im vorigen Paragraphen angegeben. Als ich analoge Versuche mit dem Sabadillin und Sabatrin ausführte, ergab sich, dass bei diesen zunächst braune Mischung entstehe, welche nicht in Grün und Blau, sondern durch Roth in Rothviolett überging. Der ebenerwähnte in Wasser lösliche Begleiter des Veratrins bildet sich, wenn kalte wässrige Auszüge der Sabadillsamen mit Ammoniak gefüllt werden. Man beobachtet dann zwar meistens einen Niederschlag, der aber erstens lange nicht der ganzen Menge des vorhandenen Alkaloides entspricht und der zweitens sich z. Th. in reinem Wasser wieder löst. (Siehe hierüber in meinem „Beitr. z. gerichtl. Chemie“.) Aus diesen Lösungen lässt sich die Base ausschütteln. Tosetti hält diese Substanz nicht für eine amorphe Modification des Veratrins wie Weigelin und später Schmidt und Köppen es thaten, sondern für ein besonderes Alkaloid, dem er den Namen Veratridin beilegte.

In Lösungen des Sabatrins und Sabadillins in salzsäurehaltigem Wasser von der Concentration 1:150 bewirkten Ammoniak und Ammoniumcarbonat weder in der Wärme noch in der Kälte einen Niederschlag. Kalihydrat und Kaliumcarbonat gaben in der Kälte in den Lösungen beider Alkaloide keinen, beim Kochen nur in der des Sabatrins Trübungen, die auf weiteren Zusatz von Kalihydrat oder Kaliumcarbonat wieder verschwanden. Saures Kalium- oder Natriumcarbonat fällten weder in der Kälte noch in der Wärme die Lösungen des Sabatrins und Sabadillins.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Alkaloide wurde beobachtet, dass sie in Alkohol leicht löslich sind. In kaltem Wasser löst sich von gewöhnlichem Sabadillin 1:150, von Sabatrin 1:40.

In Aether ist das Sabatrin gleichfalls am leichtesten löslich, dann folgt Veratrin und endlich Sabadillin, von welchem nur Spuren in genanntes Lösungsmittel überwandern.

Sehr schön krystallisirt erhält man das Sabadillin aus seiner heissbereiteten Benzinlösung in tafelförmigen Krystallen.

Alle vier Alkaloide sind starke Basen. Gegen Lackmus reagiren sie stark alkalisch und auf Zusatz von Schwefel- und Salzsäure werden sie erst dann neutral, wenn auf ein Mol. 1  $H^2SO^4$  oder 2 HCl verbraucht sind. Die Salze haben wir nicht krystallinisch erhalten können, doch verhalten sie sich bei der Dialyse wie Krystalloide. Circularpolarisation wird an den wässrigen Lösungen nicht beobachtet.

§. 224. Als wesentliche Bestandtheile der Wurzelstücke und Wurzeln von *Veratrum album*, *viride*, *nigrum* und *Lobelia-num* wurden bereits früher die Alkaloide Veratroidin und Jervin bezeichnet. Von diesen gleicht sowohl in seinen chemischen Reactionen wie in seinen phys. Wirkungen das Veratroidin vorzugsweise dem Veratrin; es theilt mit demselben, mit welchem es auch in gleicher Weise isolirt werden kann, namentlich das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure. Gegen Schwefelsäure und Zucker verhält es sich dem Sabadillin ähnlich. Von conc. Salz-

säure wird es in der Kälte röthlich gelöst, aber die Färbung verschwindet rasch beim Erwärmen. Letzteres kann namentlich zur Unterscheidung von Veratrin, Sabadillin, Sabatrin benutzt werden.

Veratroidin ist in Wasser ziemlich leicht löslich; auch in Alkohol, Aether, Chloroform ist es leicht löslich, schwerer in Benzin und noch schwerer in Petroläther. 0,003 Grm. bewirkten bei Fröschen in 5 Min. Brechbewegungen, Streckkrämpfe und 4tägige Lähmung. Das Jervin ist scharf charakterisirt durch die Schwerlöslichkeit seines Sulfates, Nitrates, Chlorhydrates etc. in Wasser und verd. Säuren. Schon Simon nannte es „vegetabilischen Baryt“, weil es aus der Lösung des neutralen Acetates durch verd. Schwefelsäure gefällt wurde. Erst in 427 Th. Wasser soll sich dieses Salz lösen (Bullock), das Chlorhydrat in 121 Th. Wasser (Bullock), das Nitrat in 1200 (Tobien).

Jervin wirkt im Ganzen dem Veratrin ähnlich. Es ist in Alkohol leicht löslich, auch in Chloroform ziemlich leicht, schwerer in Benzin, noch schwerer in Aether und fast garnicht löslich in Petroläther. Es lässt sich am besten aus alkalischer und spurweise schon aus saurer Lösung durch Chloroform und Amylalkohol ausschütteln. Von conc. Schwefelsäure wird es gelb, allmählig in Hellgrün übergehend, gelöst. Conc. Salz- und Salpetersäure lösen ohne Farbenänderung, als aber Tobien salzsaures Jervin in conc. Salpetersäure aufgenommen hatte, bemerkte er eine schnell vorübergehende Rosafärbung.

#### Physostigmin (Eserin) und Calabarin.

§. 225. Die wirksamen Stoffe der Calabarbohne (*Physostigma venenosum* Balf), deren erstgenannter in der Augenheilkunde angewendet wird, während von einzelnen afrikanischen Völkerschaften die Calabarbohne zu Gottesurtheilen benutzt wird.<sup>1)</sup>

Fälle von Vergiftungen mit Calabarbohnen sind bei Menschen häufiger beobachtet worden. In Bezug auf die Symptome solcher Vergiftungen verweise ich auf die Originalmittheilungen<sup>2)</sup> und die toxicologischen Werke. Als eine besonders charakteristische physiologische Reaction des Physostigmins will ich hier nur die starke Myose nennen, welche bei äusserlicher Application auf die Conjunctiva des Auges (nicht regelmässig nach innerlicher Anwendung) erfolgt. Dieselbe ist so auffällig, dass sie auch als Identitätsreaction alle Beachtung verdient, dort wo man eine Vergiftung mit Calabarbohnen vermuthet und das Gift abgeschieden zu haben glaubt.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Neuerdings ist auch in den sog. Calinüssen, den Samen einer afrikanischen *Dioclea*- oder *Mucuna*-Art, ein Alkaloid aufgefunden, welches in allen wesentlichen Eigenschaften mit Physostigmin übereinstimmt.

<sup>2)</sup> Vergl. Lingen in der Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 2, p. 499, ferner „über eine Monstrevergiftung“ ebendort Jahrg. 4, p. 35.

<sup>3)</sup> Die Myose tritt auch bei Anwendung von Muscarin, dem Alkaloid des Fliegenpilzes, ein. Dieses letztere ist ein stark alkalisch reagirender, in Wasser und abs. Alkohol sehr leicht, in Aether nicht, in Chloroform schwer

Neben dem Physostigmin hat man später noch ein zweites Alkaloid in der Calabarbohne aufgefunden und Calabarin genannt.<sup>1)</sup> Letzterem fehlen die myotischen Wirkungen des Physostigmis; es erzeugt (bei Kaltblütern) Tetanus. Ueber seine chem. Reactionen und sonstigen Eigenschaften sind wir bisher nur mangelhaft unterrichtet. Vom Physostigmin unterscheidet sich Calabarin durch Unlöslichkeit in Aether und durch Unlöslichkeit seines Quecksilberdoppeljodides in Alkohol.

Bei den Vergiftungsversuchen mit Calabarbohnen und dem aus ihnen isolirten Alkaloidgemenge, welche Pander und ich ausgeführt haben, beobachteten wir stets eine starke Gastroenteritis, selbst wenn das Gift subcutan beigebracht war. Das Physostigmin war, auch subcutan applicirt, im Magen und Darne lange darzuthun, weil es dorthin z. Th. wieder mit dem Speichel, z. Th. mit der Galle zurückkehrt. Auch in den Faeces war es vorhanden. Der Speichel enthält, sobald er nach Einführung des Physostigmis reichlicher secernirt wird, von dem Alkaloid. Das Physostigmin ist längere Zeit nach der Darreichung im Blute und der Leber nachweisbar. Ist Harnsecretion erfolgt, so darf man auch dies Excret mit Aussicht auf Erfolg auf Physostigmin prüfen.

Die chemischen Eigenthümlichkeiten des Physostigmis sind von Jobst und Hesse<sup>2)</sup>, sowie von Amédée Vée und Léven<sup>3)</sup>, Harnack und Wilkowski studirt. Wenn die Angaben der citirten Arbeiten hie und da von einander abweichen, so liegt das daran, dass bei der Verarbeitung das Alkaloid leicht zersetzt wird. Wenn eine solche Zersetzung stattgefunden, so lässt sie sich leicht dadurch nachweisen, dass die ursprüngliche farblose Lösung des Alkaloides, namentlich bei Gegenwart von Säure, schön roth wird. Es findet das z. B. schon statt, wenn sie eine Zeitlang dem Lichte, namentlich aber, falls sie einer höheren Temperatur (40—50° C.) ausgesetzt war. Auch das ist zu berücksichtigen, dass manche bisher veröffentlichte Beobachtungen mit Gemengen des Physostigmis mit Calabarin und mit Zersetzungsproducten angestellt sind.

löslicher Körper, der mit Schwefel- und Salpetersäure sich in der Kälte nicht färbt. Durch Quecksilberchlorid, Kaliumquecksilber- und -wismuthjodid wird es amorph gefällt, doch werden die Niederschläge später krystallinisch. Goldchlorid, Bromwasser, Phosphormolybdän- und -wolframsäure liefern amorphe Niederschläge. Gerbsäure fällt nur in conc. Lösungen des freien Alkaloides, Platinchlorid, Jodjodkalium, Kaliumplatin- und Kaliumeisencyanür überhaupt nicht. Durch Petroläther, Benzin, Chloroform kann es nicht ausgeschüttelt werden. (Vergl. auch §. 163.) Ueber die Wirkungen dieses Alkaloides vergl. Schmiedeberg und Koppe, „Das Muscarin“, Leipzig 1869 und Rückert, „Darstellung und Wirkung des Muscarins“, Inaug.-Dissert. Marburg 1872. (Ausz. Arch. f. Pharm. Bd. 2 (3 R.), p. 325.) Vergl. auch Pilocarpin §. 227.

<sup>1)</sup> Harnack und Wilkowski im Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmacol. B. 5 (1876).

<sup>2)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 129, p. 115 u. Bd. 141, p. 82.

<sup>3)</sup> Comptes rend. T. 60, p. 1194. Siehe auch die früher erwähnte Arbeit Harnack's und Wilkowski's.

Wo man aus einem Untersuchungsobjecte das Alkaloid ausziehen will, ist die Extraction mit saurem Wasser bei sehr niedriger Temperatur und im dunklen Raume vorzunehmen. Im Uebrigen lässt sich das Physostigmin aus alkalischer wässriger Lösung durch Benzin, Amylalkohol und Chloroform gewinnen, nicht mittelst Petroleumäther. Es geht allerdings bei der Behandlung des ersten sauren Auszuges mit Benzin, Amylalkohol oder Chloroform eine Spur Physostigmin in diese über, indessen ist die Menge so gering, dass sie durch chemische Hülfsmittel kaum nachgewiesen werden kann. Nur die Myose, die der in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöste Rückstand veranlasst, zeigt hier das Vorhandensein des Alkaloides an.

§. 226. Ueber die sonstigen Eigenschaften des Physostigmins ist Folgendes bekannt geworden:

Es krystallisirt undeutlich in farblosen Massen, welche stark alkalisch reagiren und geschmacklos sind. Es ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol<sup>1)</sup>, Aether, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol. Der ätherischen Lösung soll es durch Thierkohle entzogen werden. Wässriges Ammoniak löst leicht, ebenso Aetznatron- und Sodälösung. Auch verdünnte Säuren, selbst wässrige Lösung von Kohlensäure lösen leicht. Die Lösung (auch die alkalische) erscheint anfangs farblos, wird aber unter den oben erwähnten Umständen röthlich, oft schön kirschroth gefärbt. Ueber das Spectrum derselben vergl. Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1878 N. 13. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron entfärben die rothe Lösung.<sup>2)</sup> Es soll im freien Zustande aus den Lösungen des Eisenchlorides Oxydhydrat präcipitiren.

Reactionen (des aus Calabarbohnen isolirten Alkaloidgemenges, nicht völlig mit denen des jetzt im Handel vorkommenden Physostigmins übereinstimmend):

1. Concentrirte Schwefelsäure rief bei 1 Milligr. und selbst bei 0,5 Milligr. erkennbare gelbliche Färbung hervor, die innerhalb 24—26<sup>h</sup> einer röthlichen Platz machte.<sup>3)</sup>

2. Schwefelsäure und Bromwasser bewirkten noch bei 1,05 Milligr. eine rothbraune Färbung.

3. Chlorkalksolution rief bei 1 Milligr. und auch bei 0,5 Milligr. innerhalb 5—10<sup>m</sup> eine röthliche Färbung hervor, falls je 1 CC. der Chlorkalksolution angewendet wurde. Diese Reaction, eine der besten, die wir für Physostigmin haben, erhält man noch sicherer mit starkem Chlorwasser, wenn man das trockene Alkaloid in 2—3 Tropfen desselben auflöst. An der Luft verdunstet, hinterlässt die Mischung einen rothen Rückstand, der in Alkohol löslich ist.

<sup>1)</sup> Aus Calabarbohnen kann es durch Behandlung mit Alkohol (ohne oder mit Zusatz von Säure) völlig extrahirt werden.

<sup>2)</sup> Bei längerem Kochen wird die salzsaure Lösung nussfarben braun, so dass eine Verwechselung mit Veratrin unmöglich ist.

<sup>3)</sup> Eine in verd. Schwefelsäure gelöste Probe der Alkaloidmischung macht, wenn sie im Wasserbade erhitzt wird, bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak eine Anzahl von Farbenwandlungen — röthlich, gelb, grün, blau — durch, welche nach Petti sehr charakteristisch sein sollen. Das jetzt im Handel vorkommende krystallinische Physostigmin wird mit Schwefelsäure kaum gefärbt, mit Schwefelsäure und Bromwasser nur schwach rothbraun, mit Chlorkalk nur dann röthlich, wenn der Ueberschuss des Reagens vermieden wird.

4. Der gelbliche Niederschlag, den Bromwasser allein bewirkt, trat noch bei Lösungen 1:5000, der kermesfarbene mit Jodjodkalium bei Solutionen 1:25000 ein.

5. Phosphormolybdänsäure bewirkte gleichfalls noch in Lösungen 1:25000 ein Präcipitat.

6. Kaliumwismuthjodid fällte Lösungen 1:10000 stark, schwach selbst noch solche mit 1:25000.

7. Kaliumquecksilberjodid bewirkte bei 1:5000 Niederschlag, bei 1:10000 geringe Opalescenz, Kaliumkadmiumjodid bei 1:1000 gelblich weissen Niederschlag.

8. Goldchlorid fällte in Lösungen 1:2000. Der Niederschlag wurde schnell reducirt.

9. Platinchlorid präcipitirte selbst bei 1:250 nicht. Quecksilberchlorid bei 1:500 nicht, wohl aber bei 1:250. Der Niederschlag wurde bald röthlich. Gerbsäure fällte in der Verdünnung 1:1000, Pikrinsäure bei 1:250 noch nicht,

10. Kaliumbichromat bei 250 schwach, doch trat nach längerem Stehen in der Flüssigkeit blutrothe Färbung ein.

Physostigmin bewirkte bei Versuchen, welche Vée und Léven<sup>1)</sup> ausgeführt, noch in Dosen von 0,0005 Milligr. bei Meerschweinchen und Kaninchen Contraction der Pupille.

Es konnte dargethan werden, dass das mit Blut gemengte und drei Monate aufbewahrte Physostigmin (auf 100 CC. 2 Milligr.) sich innerhalb dieser Zeit zersetzt hatte.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. 60, p. 1194. Vergleiche auch L'Union médicale 1865, Nr. 43, p. 94.

<sup>2)</sup> Bei den häufiger vorkommenden Vergiftungen mit Theilen (namentlich Samen) des *Cytisus Laburnum* wird es zweckmässig sein, auch über die Eigenschaften des in dieser Pflanze vorkommenden alkaloidischen Giftes, des Cytisins, einige Notizen zu geben. Ich verweise in Betreff der Wirkungsweise dieses Alkaloides auf die toxicologischen Untersuchungen Marmé's Nachrichten d. k. Ges. d. W. zu Göttingen. Jg. 1871 u. 1887, auf Radziwillowicz, „Ueber Nachw. und Wirk. des Cytisins“. Diss. Dorpat 1887 und auf die dort veröffentlichte Casuistik der Cytisinvergiftung, ferner auf *Pharmac. Journ. a. Trans.* Jahrg. 1868 (Febr.), p. 395 (mit der Rinde ausgeführte Vergiftung), Hinkeldeyn in der deutschen Klinik, Jahrg. 1873, p. 252, Nr. 27. Die chemischen Verhältnisse des Cytisins wurden namentlich von Aug. Husemann und Marmé (*Ztschr. f. Chem.*, Jahrg. 1865, p. 161 und *N. Jahrb. f. Pharm.* Bd. 31, p. 193 (1869) geprüft. Aus ihren Versuchen geht hervor, dass Cytisin eine sehr starke Basis ist, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, schwer in Aether, Benzin und Chloroform sich löst. Platinchlorid giebt eine in Wasser nicht sehr schwer lösliche Doppelverbindung, Goldchlorid füllt das Alkaloid aus verdünnten Solutionen, Quecksilberchlorid und Kaliumbichromat aber auch aus conc. nicht. Kaliumquecksilberjodid giebt in Lösungen bis 1:7000 weissen, allmählig krystallinisch werdenden, Kaliumkadmiumjodid sogleich krystallinischen Niederschlag. Jodjodkalium fällt aus Lösungen bis 1:15000, desgl. Bromwasser. Phosphormolybdänsäure trübt noch bei 1:30000, Gerbsäure und Pikrinsäure bei 1:3000. Conc. Schwefelsäure löst farblos. Auf Zusatz von Salpetersäure tritt dann orange, von Kaliumbichromat schmutzigbraune Färbung ein. Durch Ausschütteln mit Aether, Benzin und Chloroform kann Cytisin der wässrigen Lösung nicht entzogen werden, wohl aber durch Amylalkohol (Radziwillowicz). Nach Subcutananwendung wurde

### Pilocarpin und Jaborin.<sup>1)</sup>

§. 227. Nachdem die Jaborandiblätter, welche man von *Pilocarpus pennatifolius* ableitet, häufiger in der Therapie Verwendung gefunden, wird es zweckmässig sein, auch über das in ihnen wirksame Alkaloid Pilocarpin und das neben demselben gewonnene Jaborin etc. einige Notizen zu geben.

Hinsichtlich der Wirkung des Pilocarpins auf höhere Thiere ist besonders auf die Schweiss-, Thränen- und Speichelsecretion aufmerksam zu machen, die es schon in kleinen Dosen nach innerlicher und subcutaner Application veranlasst. (Bei Application auf das Auge soll es Myose bewirken.) Bei Fröschen ruft es Vergiftungssymptome, welche einigermaassen an diejenigen des Nicotins erinnern, hervor: Athembeschleunigung, geringe allgemeine Parese, tetanische Streckungen etc. werden nach 2 Ctrg. wahrgenommen, aber die Thiere erholen sich ziemlich schnell von denselben. Durchaus abweichend wirkt das Jaborin, welches durch Einwirkung von Baryt auf Pilocarpin entsteht und von dem es noch zweifelhaft, ob es in der Jaborandi präformirt vorkommt. Es veranlasst nach Subcutaninjection bei Fröschen etc. ähnliche Symptome wie Atropin.<sup>2)</sup> Sehr bedenklich ist bei diesem fast antagonistischen Verhalten des Jaborins und Pilocarpins, dass einzelne im Handel vorkommende Präparate des letzteren stark mit Jaborin gemengt sind und dass diese Beimengung vorläufig durch physikalisch-chemische Untersuchungen weit weniger sicher wie durch physiologische dargethan werden kann. Auch noch eine andere Beimengung der Pilocarpinpräparate, das Jaborandin<sup>3)</sup>, ist beobachtet worden. Durch Einwirkung von Salz- oder Salpetersäure erhielt man aus Pilocarpin das Pilocarpidin. Pilocarpin und Jaborin können nach meinem Untersuchungsverfahren isolirt werden. Sie gehen aus saurer wässriger Lösung in Petroläther und Benzin nicht, in Chloroform spurweise über. (Aus neutralen Salzen des P. und J. geht die Hälfte des Alkaloides in Chloroform und Aether über.) Aus alkalischer Flüssigkeit werden sie nicht durch Petroläther, wohl aber durch Benzin und leichter durch Chloroform aufgenommen.

Charakteristische Farbenreactionen des Pilocarpins und Jaborins sind vorläufig nicht bekannt geworden.

Mit Schwefelsäure, Erdmann's Reagens, Fröhde's Reagens geben sie keine auffallenden Reactionen, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat tritt beim Pilocarpin intensive Grünfärbung ein. Jaborin

Cytisin im Harn und Speichel, nicht aber in Leber, Niere, Magenwand nachgewiesen (Radziwillowicz).

<sup>1)</sup> Vergl. Marmé Nachr. d. Göttinger Ges. des W. Jg. 1878. N. 3, Nawrocki Centrbl. f. d. med. Wissensch. Jg. 1878, Feb. 9, Challand und Rabow Bullet. de la Soc. méd. de la Suisse. Jg. 1877, p. 2 u. 3, Brenac „Rech. comp. sur le jaborandi, la pilocarpine et la jaborine“. Lyon 1881.

<sup>2)</sup> Harnack u. Meyer Annal. de Ch. n. Ph. B. 204, p. 671 (1880) u. Hardy und Calmels Compt. rend. T. 102, p. 1116 u. p. 1251.

<sup>3)</sup> Vergl. Arch. f. Pharm. Jg. 1882, p. 636.

ist schwerer löslich in Wasser, leichter löslich in Aether als Pilocarpin. Es besitzt grössere Basicität als dieses und wird aus Aetherlösung durch Salpetersäure früher als Pilocarpin gefällt. Das dabei entstehende Nitrat des Jaborins ist pulverig, das des Pilocarpins krystallinisch.

Aus Extracten der Jaborandiblätter wird man durch Petroläther (sauer) mitunter etwas des die Mutterpflanze charakterisirenden äther. Oeles ausschütteln können.

### Die Opiumalkaloide.

Morphin, Narkotin, Kodein, Papaverin, Thebain, Narcein.<sup>1)</sup>

§. 228. Diese und andere, weniger gut untersuchte Alkaloide kommen im Opium, dem eingetrockneten Milchsaft der unreifen Mohnfrüchte (*Papaver somniferum* L.) vor. Durch dasselbe gelangen sie in eine Anzahl pharmaceutischer Präparate: das Opiumextract, die Opiumtinctur u. s. w. Auch in den getrockneten Mohnfrüchten der Pharmacopöe hat man einige der genannten Alkaloide aufgefunden. Was die Menge an Alkaloid anbelangt, die wir in den im Handel vorkommenden Sorten des Opiums finden, so ist diese eine sehr schwankende. Schlechtere Handelssorten, wie sie meistens zum Rauchen oder von den Opiumessern des Orients benutzt werden, haben oft kaum 3—6 $\frac{0}{0}$ , die besseren Sorten, wie sie in den Apotheken angewendet werden sollen, enthalten mindestens 8 $\frac{0}{0}$ ; in den besten Proben, die angefertigt wurden, findet man noch mehr, nach einzelnen Angaben bis 20 $\frac{0}{0}$ , Alkaloide. Von den genannten Pflanzenbasen findet sich das Morphin zu 3—13 $\frac{0}{0}$ , nächst diesen das Narkotin zu 0,5—11 $\frac{0}{0}$ , Kodein und Thebain zu 0,3 bis höchstens 0,6 $\frac{0}{0}$ , Papaverin und Narcein wohl kaum über 0,1 $\frac{0}{0}$  im Opium. Theilweise sind die genannten Alkaloide im Opium an Mekonsäure gebunden.

Die vielseitige Anwendung, welche Opium in der Medicin und als Genussmittel findet, bringt es mit sich, dass nicht selten bei gerichtlich chemischen Untersuchungen die in demselben vorhandenen Alkaloide aufgesucht werden müssen. Auch gehören ja, wie das aus der Bekanntschaft des grossen Haufens mit den giftigen Eigenschaften des Opiums zu erwarten ist, Vergiftungen mit dieser Droge nicht zu den Seltenheiten. In solchem Falle wird es oft seine Schwierigkeiten haben, nachzuweisen, ob in der That das Opium in der Absicht, eine Vergiftung anzuführen, oder als Arznei- oder Genussmittel in das Untersuchungsobject gelangte. Dass man bei einer Untersuchung auf die Alkaloide des Opiums vorzugsweise die in grösserer Menge vorhandenen — Morphin und Narkotin — zu berücksichtigen hat,

<sup>1)</sup> Die übrigen, namentlich von Hesse studirten, Opiumalkaloide habe ich nicht untersucht. Vergl. über sie *Annal. d. Chem. u. Ph.* Bd. 153, p. 62 u. *Suppl.* 8, p. 261. Ueber Toxikologie des Hydrocotarnins vergl. *N. Rep. f. Pharm.* Bd. 22, p. 321 (1873), über diejenige des Cryptonins u. Laudanins. *Jahresber. f. Ph.* 1874, über Laudanosin *ib.* 1877.

liegt auf der Hand. Nächst dem Opium werden, sowohl als Arzneimittel wie auch in verbrecherischer Absicht, vorzugsweise das Morphinium und seine Salze (*M. sulfuricum*, *aceticum*, *hydrochloratum* etc.) angewendet. Auch das Kodein, Papaverin und Narcein sind als Medicament ausgenutzt worden.

§. 229. Die Wirkung des Opiums auf den thierischen Körper ist grösstentheils mit derjenigen des Morphiums gleich, was nicht auffallen darf, da einmal dieses in grössester Menge in der Drogue vorhanden und andererseits weit energischer wirkt, als diejenigen anderen Opiumalkaloide, die mit ihm quantitativ die Hauptmasse des Opiums ausmachen. Namentlich gilt dies in Bezug auf Narcotin.<sup>1)</sup>

Unter den Erscheinungen, die eine (Opium-) Morphinvergiftung anzeigen, sind die anfängliche Aufregung, die bald in das Stadium der Erschlaffung übergeht, und der meist durch Asphyxie oder Apoplexie herbeigeführte Tod zu nennen. Im Zusammenhange mit der bezeichneten Todesart zeigen sich bei der Section starke Hyperämie des Hirnes, oft Blutextravasate in demselben und Wasseransammlungen in den Ventrikeln. Auch in den Lungen lässt sich oft Bluterguss nachweisen. Die Schleimhäute des Magens und Darmes sind in den meisten Fällen nicht entzündet.

Eine Aufnahme des Morphiums in's Blut findet statt, doch bleibt das Alkaloid nicht lange in demselben. Bei Vergiftungsversuchen an Thieren, die unter meiner Bethheiligung von Herrn Kauzmann ausgeführt und später von Schneider wiederholt worden, liess sich sehr bald eine Abscheidung des Giftes durch den Harn nachweisen, sowohl wo das Gift vom Darne, als wo es vom Unterhautzellgewebe aus wirkte. Wenn ein Vorkommen des Morphins im Harne von Menschen hie und da nicht nachgewiesen werden konnte, so wird das negative Resultat wohl nicht selten in der befolgten Abscheidungsmethode seine Erklärung finden. Lefort beobachtete bei Menschen nach anhaltendem Gebrauche eine partielle Abscheidung des Morphins durch den Harn, und auch meine und Schneider's Erfahrungen bestätigen seine Angaben.<sup>2)</sup> Da das Alkaloid eine der am meisten zur Zersetzung geneigten Pflanzenbasen ist, so ist gewiss eine partielle Zer-

<sup>1)</sup> Eine Vergleichung der Wirkungen der einzelnen Opiumalkaloide ist von Claude Bernard ausgeführt. Vergl. *Compt. rend.* T. 59, p. 406, aber auch Albers im *Arch. f. path. Anat.* Bd. 26, p. 225. Spätere Arbeiten von Falk siehe im *Jg. 1870 u. 1871 der deutschen Klinik*, ferner Plugge im *Arch. f. Pharm.* Jg. 1886.

<sup>2)</sup> Vergl. hierüber und über die ältere Literatur in den *Beitr. z. gerichtl. Chem.*, p. 129; ausserdem Vogt im *Arch. f. Pharm.* Bd. 7, p. 23, Bornträger *ib.* Jg. 1886, B. 17, p. 721, Landsberg *Pflüger's Arch. f. Physiol.* B. 23, Eliassow *Beitr. zur Lehre vom Schicksal d. Morph. im Organismus*. Diss. 1882. Burkart „Ueber Wesen und Behandl. der chron. Morphinvergiftung“. *Samml. klin. Vorträge* No. 337. No. 16. Donath behauptet selbst nach grossen Dosen subcutan angewendeten Morphins dasselbe nicht im Harn nachgewiesen zu haben. Er nimmt im Körper eine Zersetzung des Alkaloides an, ähnlich derjenigen des Chinins. Letztere ist gewiss nicht zu leugnen, aber ich muss doch bei der Behauptung bleiben, dass kleine Morphinmengen auch unzersetzt im Harn auftreten können.

setzung in der Blutbahn zu erwarten. Man würde bei Untersuchungen auf Morphin namentlich Magen und Darm, Blut und die besonders blutreichen Organe berücksichtigen müssen, dürfte aber in diesen letzteren (mit Ausnahme der Leber) kaum mehr erwarten, als dem Blutgehalte des Organes entspricht. Auch in den Faeces ist es zu suchen.

§. 230. Uebrigens hat man dargethan, dass in feuchten Gemischen mit anderen organischen Stoffen sich das Morphin wenigstens einige Wochen lang hält.

§. 231. Die gerichtlich chemische Ermittlung der übrigen Opiumalkaloide ist von Kubly untersucht worden.<sup>1)</sup> Ergänzende Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Kauzmann, Schneider und Schmemann ausgeführt.<sup>2)</sup>

Diese Versuche ergeben, dass Narkotin gleichfalls zum Theil bald in's Blut aufgenommen und durch den Harn wieder abgeschieden wird. Dass es sich in Leber und Milz darthun, auch im Magen und Darmtractus (44 Stunden nach der Darreichung) noch nachweisen lässt. Auch bei einer Opiumvergiftung liess sich ausser dem Morphin das Narkotin aus den bezeichneten Organen isoliren.

Kodein wurde nach der Einführung per os in denselben Organen wie Morphin und Narkotin dargethan, nach Subcutaninjection in Blut, Harn und Leber. Bei nicht tödtlichem Verlaufe einer Intoxication wurde das Kodein zum Theil durch den Harn ausgeschieden.

Thebain gewährte ähnliche Resultate, nur wurde weit weniger durch den Harn eliminiert, wahrscheinlich weil dieses leicht veränderliche Alkaloid in der Blutbahn reichlicher Zersetzungen erfährt.

Papaverin fand sich bei der Einführung per os mit Ausnahme der Milz in allen Organen reichlich, namentlich in Leber, Galle und im Harne. Nach subcutaner Anwendung war es gleichfalls reichlich im Harne und der Leber, in geringer Menge auch im Gehirne und dem Dünndarme. Wie ich später zeigen werde, findet sich neben dem reinen Papaverin im Handel auch ein Präparat, welches mit kalter Schwefelsäure tiefblauviolette Färbung (ähnlich wie Fumarin) annimmt. Auch dieses bietet in der Wirkung keine besonderen Unterschiede dar. Der Bestandtheil, welcher die Schwefelsäurereaction giebt, lässt sich mit dem Papaverin wieder aus dem Magen, der Leber und dem Blute isoliren.

Narcein scheint langsam resorbirt zu werden und findet sich deshalb lange im Magen und Darne. Aber auch aus dem Blute und den blutreichen Organen konnten wir es wiedergewinnen. Es scheint

<sup>1)</sup> Cfr. Pharm. Ztschr. f. Russl. Jahrg. 5. p. 457.

<sup>2)</sup> Kauzmann „Beitr. z. gerichtl. Chem. Nachweis des Morphins und Narkotins“. Dissert. Dorpat 1866. Schmemann „Beitr. z. gerichtl. Chem. Nachweis des Kodeins, Thebains, Papaverins und Narceins“. Dissert. Dorpat 1870. Schneider „Ueber die Schicksale des Caffeins und Theobromins im Thierkörper nebst Untersuch. über den Nachw. des Morphins im Harn“. Diss. Dorpat 1884.

vorzugsweise durch den Harn und die Galle wieder aus dem Blute secernirt zu werden.

Kodein, Thebain, Papaverin, Narcein waren nach 2 monatlichem Stehen in Blutgemischen wieder aufzufinden. Der schon erst bezeichnete Gemengtheil käuflichen Papaverins schien während dieser Zeit der Fäulniss nicht widerstehen zu können.

§. 232. Ueber den Nachweis des Morphins liegen uns folgende Erfahrungen vor:

Die Methode von Stas ist nicht ohne Weiteres für dieses Alkaloid zu empfehlen. Wenn das durch eine stärkere Base freigemachte Alkaloid Zeit hatte, in die krystallinische Modification überzugehen, so ist es in Aether so gut wie unlöslich geworden. Wenn ferner das Morphinum durch Kali- oder Natronhydrat, auch durch Ammoniak aus seinen Salzen abgeschieden worden, so ist der Uebergang des durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels gelösten Antheiles in Aether schwierig ein vollständiger. Endlich wird selbst, wenn amorphes Morphinum in ätherische Lösung übergegangen, diese bald wiederum einen grossen Theil des Alkaloides in krystallinischer Form abscheiden. Man erkennt, dass hier mehrere Fehlerquellen zusammenwirken.

Ein etwas besseres Resultat hat man zu erwarten, wenn man die Stas'sche Methode so verändert, dass man anstatt des Aethers Essigäther anwendet, indessen gewinnt man auch hier nicht die ganze Menge des vorhandenen Alkaloides, einmal weil der Essigäther ziemlich leicht in Wasser gelöst wird, dann aber namentlich, weil das Ammoniak einen Theil des Morphins im Wasser zurückhält. Etwas besser mögen die Resultate ausfallen, wenn man statt Ammoniak Magnesia gebraucht, um das Morphin frei zu machen.

In Petroleumäther geht Morphin weder aus der sauren, noch aus der alkalischen Lösung über, in Benzin aus der alkalischen nur spurweise. Auch in Chloroform wandert es aus der alkalischen Lösung nur sehr langsam und aus der sauren gar nicht über.

Sehr gute Erfolge hat man, wenn man das von mir für Strychnin etc. gegebene Verfahren dahin abändert, dass man durchgängig statt Benzin Amylalkohol anwendet. Hier muss bei grösserem Morphingehalte des Objectes aber noch dafür gesorgt werden, dass die Aufnahme des Alkaloides in den Amylalkohol bei erhöhter Temperatur stattfindet, und dass sofort, nachdem das Alkaloid aus seiner Salzlösung in Freiheit gesetzt wurde, es in den Amylalkohol überwandern kann. Ist einmal das Morphinum krystallinisch geworden, so hat es damit einen Theil seiner Löslichkeit in Amylalkohol eingebüsst. Beim Verdunsten der gemischten Amylalkohollösungen hinterbleibt Morphin meist amorph. Ein Verlust durch Verflüchtigung ist hier nicht zu befürchten. Statt des Amylalkohols kann man auch Amylacetat anwenden, in dem ich ein gutes Lösungsmittel für Morphinum erkannte (§. 282).

Will man Harn oder Galle auf Morphin untersuchen, so muss man die sauren wässrigen Auszüge mehrmals mit Amylalkohol ausschütteln, um den Harnstoff und die Gallensäuren fortzuführen. Unterbleibt dies, so gehen sie auch aus ammoniakalischer Solution in den Amylalkohol ein und würden das Morphin verunreinigen. Besonders weil die Gallensäuren gegen Fröhde's Reagens sich dem Morphin ziemlich ähnlich verhalten, müssen sie beseitigt werden. Morphin giebt auch mit Zucker und Schwefelsäure ähnliche Reaction wie Gallensäuren. Kodein wirkt ähnlich, namentlich wenn die Schwefelsäure etwas verdünnt angewendet wird.<sup>1)</sup>

Auf eine von Guhl empfohlene Methode des Morphinnachweises, die mir nur dann Werth zu haben scheint, wenn das Object sehr reich an Morphin ist, will ich hier nur der Vollständigkeit halber hinweisen. Sie beruht auf der Fällbarkeit des Morphins durch Bicarbonate und der Möglichkeit, aus dem Niederschlage, bevor er abfiltrirt wird, durch Aether fremde Stoffe auszuziehen.<sup>2)</sup>

§. 233. Falls eine Vergiftung mit Opium vorliegen sollte, ist zu beachten, dass auch Narkotin, Kodein, Thebain und Papaverin mit dem Morphin in den Amylalkohol übergehen würden und dasselbe gilt endlich auch von einem Theil des Narceins.

Versuche haben bewiesen, dass in solchem Falle zunächst durch Benzin aus der alkalisch gemachten wässrigen Lösung die drei erstgenannten Alkaloide ausgezogen werden können. Papaverin und Narcein gehen später aus alkalischer und saurer Lösung in Chloroform über. Wenn man dann nach Entfernung des Chloroforms die warme Flüssigkeit ansäuert, um etwa ausgeschiedenes krystallinisches Morphin wieder zu lösen, mit Amylalkohol überschichtet, mit Ammoniak übersättigt und schnell schüttelt, so kann Morphin mit kleinen Mengen Narcein gewonnen werden. Man behandelt den trocknen Rückstand mit warmem Wasser, welches Narcein leichter löst als Morphin.

Ein vollständiger Uebergang des Narceins in Amylalkohol oder Chloroform kann schwierig erreicht werden, indessen findet sich doch in der Chloroformausschüttelung so reichlich Narcein, dass die Reactionen gelingen. Ueber die Methode Salomon's habe ich schon in §. 178 gesprochen.

§. 234. Wäre man sicher, dass nur Opiumalkaloide zugegen sind, und wollte man neben Morphin auch die übrigen aufsuchen, so könnte man die Basen Narkotin, Kodein, Thebain (und etwas Papaverin) aus dem nach Verdunsten der Benzinlösung bleibenden Gemenge zunächst gemeinschaftlich abscheiden. Kodein könnte man durch kalten Amylalkohol lösen, aus dem hier bleibenden Rückstände Thebain durch essigsäurehaltiges Wasser (auf 10 CC. Wasser höchstens 15 Tropfen Essigsäure) ausziehen. Narkotin bliebe wenigstens zum

<sup>1)</sup> Vergl. Schneider in d. Annal. f. Physik. Bd. 147, p. 128.

<sup>2)</sup> Schweizerische Wochenschr. f. Pharm. 1874, p. 37.

Theil zurück.<sup>1)</sup> Uebrigens entzieht, wie schon früher gesagt, Chloroform schon der sauren schwefelsauren Lösung die Alkaloide Narkotin, Thebain, Papaverin und Narcein. Man könnte demnach diese zuerst fortnehmen, dann durch Benzin aus der alkalisch gemachten Lösung das Kodein und endlich durch Amylalkohol das Morphin und den Rest des Narceins entziehen. Narkotin wird auch schon aus saurer Lösung durch Amylalkohol aufgenommen.

Häufig dürfte es bei den kleinen Mengen von Kodein, Thebain und Papaverin, die bei einer Vergiftung mit Opium zu erwarten sind, nicht gelingen, jedes einzelne dieser Alkaloide zu isoliren.

§. 235. Das **Morphium** bildet lange säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems<sup>2)</sup>, die luftbeständig sind und bei 120° 5,95% Krystallwasser abgeben. Sie verwandeln sich hierbei in eine farblose ölige Masse, die beim Erkalten krystallisirt. Ueber die Sublimation des Morphiums ist schon früher gesprochen worden. Es ist in der Kälte in 1000 Theilen Wasser löslich (960 Theile von 18 $\frac{3}{4}$ ° C. nach Abl. von kochendem Wasser braucht es zwischen 400 bis 500 Theile. Die wässrige Lösung reagirt auf Cureuma- und rothes Lackmuspapier alkalisch, sie zeigt Circularrotation nach links. Ein Theil des Alkaloides bedarf nach Merk 90 Theile kalten Alkohols von 96% Tr. (Lösung wird durch Wasser nicht gefällt), nach Buchholz und Brandes 24 Theile kochenden Alkohol von 92% Tr.; von absolutem Alkohol bedarf es nach Pettenkofer in der Kälte 40 Theile (Duflos 20 Theile), bei Siedehitze 30 Theile (Duflos 13,3 Theile). In Aether ist es schwer löslich und zwar, wenn es krystallinisch, fast 3mal schwerer, als wenn es frisch gefällt und amorph vorliegt. Wasserhaltiger Aether löst fast gar nicht, alkoholhaltiger leichter als reiner Aether. Essigäther löst viel besser als letztere Flüssigkeit (0,213 $\frac{1}{100}$ ). Von Chloroform sind nach Schlimpert 60 (Pettenkofer 175) Theile zur Lösung erforderlich. In Benzol ist Morphin fast unlöslich. Kalter Amylalkohol löst 0,260 $\frac{1}{100}$ . Verdünnte Säuren lösen Morphin leicht. Die Lösungen geben meist gut krystallisirte Salze, sie werden durch Ammoniak, Alkalihydrate, Baryhydrat, Kalkhydrat, Magnesia zersetzt, das Morphin anfangs amorph, bald krystallinisch werdend, abgeschieden. Doch lösen alle genannten Füllungsmittel mit Ausnahme der Magnesia, wo sie im Ueberschusse angewendet werden, wieder einen Theil oder alles präcipitirte Alkaloid auf. Eine Lösung von Morphin in Aetzammoniak setzt in dem Maasse, als das überschüssige Ammoniak an der Luft abgedunstet wird, Morphin krystallinisch ab. Auch die Lösungen in Kali- und Natronhydrat, in Baryt- und Kalkwasser geben einen Theil oder alles Alkaloid ab, wenn man sie Kohlensäure anziehen lässt oder Chlorammonium zusetzt. Den sauren und alkoholischen Lösungen entzieht frisch geglühte Knochenkohle das Morphin.

Unter den bei den Gruppenreagentien aufgeführten Reactionen des Morphiums ist besonders diejenige Husemann's gegen Schwefelsäure und Salpetersäure (Eisenchlorid) (§. 159. 18 k.), auch die gegen Salpetersäure allein<sup>3)</sup> zu beachten, namentlich aber die von Fröhde beschriebene Reaction. Erstere wird noch mit 0,00001 Grm.,

<sup>1)</sup> Aus neutralen Salzlösungen werden auch bei grosser Verdünnung nach Plugge durch (neutrales) Natriumacetat gefällt: Papaverin, Narkotin, aus concentrirteren auch Narcein und zwar in der Form freier Basen. Arch. f. Pharm. Jg. 1886, p. 993, Jg. 1887, p. 343 u. p. 793. Vergl. auch p. 246 Anm.

<sup>2)</sup> Es gelingt mitunter durch Lösen des aus Organen oder Harn abgeschiedenen Morphins und Fällen mit Ammoniak diese Krystalle herzustellen.

<sup>3)</sup> Die orange gewordene Lösung in Salpetersäure wird durch Schwefelammonium entfärbt, durch Zinnchlorür rothbraun gefärbt.

letztere mit 0,000005 Grm. beobachtet.<sup>1)</sup> Die Färbung mit Fröhde's Reagens sollen Caffein, Strychnin und andere Beimengungen nicht stören.<sup>2)</sup> Auch das Verhalten gegen Vanadinschwefelsäure, Goldchlorid und gegen Jodlösung verdient Beachtung. (Siehe aber §. 163.)

Von sonstigen Reactionen sind folgende zu nennen:

1. Eisenchlorid bringt in der neutralen Lösung des salzsauren oder des schwefelsauren Morphinns eine königsblaue Färbung hervor. Zum Zustandekommen der Reaction ist es nöthig, dass weder in der Alkaloidlösung, noch in derjenigen des Reagens grösserer Ueberschuss freier Säure vorhanden, sowie dass das Eisenchlorid in möglichst kleiner Quantität angewendet werde.<sup>3)</sup> Die Probe tritt nur dann befriedigend ein, wenn das Morphin sehr rein ist. Ueber 1:5000 darf nicht verdünnt werden. Gegenwart von Strychnin verringert die Empfindlichkeit. Hat man sehr kleine Mengen von Morphin, so übergiesse man den trocknen Alkaloid-Rückstand auf dem Uhrgläschen mit verd. Eisenchloridlösung, um die Reaction zu sehen.

2. Mischungen von Zucker und Morphin (ebenso Kodein) werden durch Schwefelsäure weinroth (bis  $\frac{1}{100}$  Milligr. Morphin erkennbar), nach Weppen besonders, wenn man noch eine geringe Menge von Bromwasser zusetzt.

3. Eine andere Reaction beschreibt Siebold.<sup>4)</sup> Morphin, mit einigen Tropfen reiner Schwefelsäure erwärmt und dann reines Kaliumperchlorat zugefügt, giebt tiefbraune Färbung, die noch bei 0,0001 Grm. beobachtet wird. Mit anderen Alkaloiden hat er die Reaction nicht erlangt. Reine Perchlorsäure von 1,14 sp. Gew. giebt mit Morphin keine Farbenreaction.

<sup>1)</sup> Mit Schwefelsäure und molybdänsaurem Ammon hat Nagelwoort die Reaction noch durch 0,000001 Grm. erhalten. Fröhde's Reagens sollte nur ein bis zwei Wochen vorrätbig gehalten werden, weil es bald unwirksam wird.

<sup>2)</sup> Favre und Hasselden haben vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht, dass gewisse Bestandtheile der Gewürznelken und des Piments in ähnlicher Weise wie das Morphin durch Salpetersäure und Salpeter-Schwefelsäure verändert werden, demnach die Zulässigkeit dieser Reactionen angezweifelt. Es gab mir das Anlass (vergl. Beitr. z. ger. Chem., p. 23) Gewürznelken dem Untersuchungsverfahren auf Alkaloide zu unterwerfen, wobei ich bemerkte, dass den sauren Auszügen durch Petroleumäther das flüchtige Oel, durch Benzin und namentlich Amylalkohol aber Caryophyllin entzogen wurden, welches letztere allerdings gegen die oben erwähnten Reagentien sich wie Morphin verhält. Einer Verwechslung mit diesem ist indessen schon dadurch vorgebeugt, dass das Caryophyllin der sauren Lösung entzogen werden kann. Aehnlich ist es beim Piment. Auch hier wird aus der sauren wässrigen Auflösung an Benzin, Chloroform und Amylalkohol ein Stoff abgegeben, der die Husemann'sche Probe wie Morphin giebt. Von Schwefelsäure und Fröhde's Reagens wird derselbe braun und später kirschroth gelöst. Es sind also auch hier Mittel zur Unterscheidung vorhanden. Die ammoniakalischen Auszüge des Piments geben an Petroleumäther ausserdem ein dem Coniin (§. 255) ähnliches Alkaloid ab. Alle diese Umstände lassen sich verwerthen, wenn einmal Gewürznelken oder Piment nachgewiesen werden sollen.

<sup>3)</sup> Die zu diesem Versuche nöthige Eisenchloridlösung bereite man aus sublimirtem Eisenchlorid.

<sup>4)</sup> Pharmaceutical Journ. and Trans. Jahrg. 1873. Octob. 18, p. 309.

4. Erwärmt man Morphinium mit einer Mischung aus 2 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser auf  $150^{\circ}$ , so entsteht Sulfomorphid, welches nach dem Erkalten durch Ammoniak freigemacht und durch Schütteln mit Chloroform, dem es rothe Farbe verleiht, sichtbar gemacht werden kann. Nadler giebt als Grenze der Empfindlichkeit 0,25 Milligr. an. Kodein reagirt ähnlich. Jorissen giebt nach dem Erhitzen mit conc. Schwefelsäure einen kleinen Krystall von Eisenvitriol hinzu, erwärmt nach Vertheilung des letzteren nochmals und überschichtet mit Salmiakgeist, wobei eine rothe bis violette Zone eintreten und zugleich das Ammoniak blau gefärbt werden soll (0,0006 Grm.). (Kodein soll die Reaction nicht theilen.) Arnold erwärmt Morphin mit etwas conc. Schwefelsäure und mischt dann mittelst eines Capillarröhrchens tropfenweise 30—40procentige alkoholische Kalilauge hinzu. Morphin wird dadurch gelblich, dann schmutzigröth, dann blau, durch mehr Kalilösung kirschroth. Wenn er dann mit Wasser aufnimmt, so löst sich ein Theil rothviolett, während das Ungelöstbleibende blau bis blaugrün wird. Wenn er von Anfang an die alkoholische durch wässrige Kalilauge ersetzt, so tritt rothe, dann moosgrüne Färbung ein. Kodein soll diese Morphinreactionen theilen, wenn es mit der Schwefelsäure bis zur beginnenden Bräunung erhitzt wird.

5. Chlorwasser färbt Morphin gelblich, Ammoniak dann roth und später braun (Verdünnung höchstens 1:1000). In Mischungen von Chinin und Morphin wird zunächst schon die Gelbfärbung des letzteren mit Chlorwasser allein beobachtet. Nach Ammoniakzusatz wird die Flüssigkeit bei Vorwalten des Morphins braun, beträgt dies weniger wie 1:1000 grün (Flückiger).

6. Jodsäure und Ueberjodsäure werden durch Morphinium zersetzt und Jod abgeschieden. Letzteres färbt die Flüssigkeit gelb (selbst bei Verdünnung mit 2000 Th. Wasser), geht beim Schütteln derselben mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in diese über, indem die neue Lösung selbst bei 1:10000 rothe Farbe annimmt, und färbt Stärkekleister blau.<sup>1)</sup> Die gelbe Färbung der mit Jodsäure versetzten Morphinlösung wird auf Zusatz von Ammoniak intensiver (Morphin 1:10000 gelöst, soll dann noch erkannt werden). Strychnin hindert diese Reaction nicht. (Vergl. §. 163.)

7. Salpetersaures Silberoxyd wird schon in der Kälte von einer Morphinlösung, höchstens bei 1:1000, reducirt. Auch rothes Blutlaugensalz wird allmählig reducirt. (Siehe 8.) Ammoniakalische Kupfervitriollösung wird durch Morphin smaragdgrün gefärbt.

8. Der Niederschlag des Morphins mit Phosphormolybdänsäure wird nach Struve<sup>2)</sup> durch conc. Schwefelsäure sogleich blau, beim Erwärmen dunkelbraun. Derselbe giebt mit Jodsäure und Chloro-

<sup>1)</sup> Statt Jodsäure nimmt man in der Regel reines jodsaures Natron und Schwefelsäure.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 12, p. 174 (1873).

form die Jodreaction. Kalilauge färbt ihn sogleich blau, dann braun und endlich dauernd orange. Aus der an der Luft eintrocknenden Flüssigkeit scheiden sich allmählig orange Tropfen aus. Dies Verhalten kann zur Untersuchung des Chinins auf Morphinbeimengungen dienen. Der Niederschlag des reinen Chinins wird durch Kali hellgelblich, nicht blau, gelöst unter Abscheidung weissen Chinins. Ein Herr Fr. Br. und Hager benutzten zur Unterscheidung des mit Morphin verunreinigten Chinins das ungleiche Verhalten beider Alkaloide gegen Kaliumeisencyanid. Morphin reducirt dasselbe und giebt deshalb in klaren Lösungen von Kaliumeisencyanid und Eisenchlorid<sup>1)</sup> blauen Niederschlag von Berlinerblau. (Siehe aber §. 163.)

9. Rhodankalium fällt aus den Lösungen des salzsauren und schwefelsauren Morphiums weissen octaedrisch-krystallinischen Niederschlag, aber bei Verdünnung 1:25 noch nicht (vergl. Anm. zu p. 246).

10. Jodsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure färben Morphin tiefviolett, dann hellbraun.

11. Wird Morphin mit conc. Schwefelsäure und etwas arsensaurem Natron gemengt, so tritt nach Tattersall schmutziggiolette, dann meergüne Färbung ein. Beim Erwärmen wird die Masse dunkelgrau. Vitali macht darauf aufmerksam, dass, falls man die Mischung mit Schwefelsäure und Natriumarseniat erwärmt, blauviolette, dann hellgrüne, auf Zusatz von Wasser rosenrothe und blaue, durch Ammoniak wieder grüne Färbung eintritt. Mit reinem Morphin gelang uns diese Reaction recht gut, aber nicht immer mit dem aus Organen oder Harn abgeschiedenen Morphin. Donath verreibt zu dieser Reaction wenig Morphin mit 8 Tropfen concentr. Schwefelsäure und einer geringen Menge des Arseniats, erwärmt dann bis Säuredämpfe eintreten. Wenn er die grüne Wassermischung mit Chloroform oder Aether schüttelte, so beobachtete er Violettfärbung. Dehydromorphin<sup>2)</sup> (Oxydimorphin) wurde zunächst nur schmutziggrün, mit Wasser dann grün, aber Schütteln mit Chloroform gab keine Violettfärbung. Gasselin, Lewy und Jorrison behaupten, dass die eben beschriebenen Reactionen des Morphiums auch ohne das Arseniat erhalten würden, und nach Jorrison soll Kodein die Farbenreactionen gleichfalls geben.

12. Morphin, in Schwefelsäure gelöst, mit einer Natriumsulfidlösung versetzt und erwärmt, soll fleischrothe, dann violette und dunkelgrüne Mischung geben. Wenn Vitali nach dem Natriumsulfid eine Lösung von chlorsaurem Kali in Schwefelsäure (Vorsicht) zugegab, so beobachtete er grüne, dann violette, endlich gelbe Färbung. (Kodein soll ähnlich reagiren.)

<sup>1)</sup> 5 CC. gesättigter Lösung von Ferridcyankalium mit 20–25 CC. Wasser, 10–15 Tropfen Eisenchloridlösung und 5 Tropfen Salzsäure.

<sup>2)</sup> Dehydromorphin wird nach Donath beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (2 Säure und 1 Wasser) blaugrün, auf Zumischen von mehr Wasser dann rosenroth. Gegen Eisenchlorid, Fröhde's Reagens, Jodsäure und Salpetersäure reagire Dehydromorphin wie Morphin.

13. Mischt man Morphin mit conc. Schwefelsäure und fügt successive einige Krystalle von salpetrigsäurem Natron hinzu, so färbt sich die Mischung tiefgrün, dann tritt blaue und braune Färbung (oft auch direct nach Tiefgrün Braun) ein. Kodein giebt diese Reaction Arnold's noch deutlicher.

14. Mischt man in Eisessig gelöstes Morphin mit Methylenacetylchlorhydrin und dann mit Schwefelsäure im Ueberschuss, so färbt sich die Flüssigkeit rosa, später violett. Auf Zusatz von Wasser wird sie wieder rosa. Verdünnt man die Mischung erst nach 24 Stunden mit Wasser und Ammoniak, so fällt ein brauner Niederschlag, der sich in Schwefelsäure wieder purpurviolett löst (Grimaux).

15. Verreibt man nach Donath etwas Morphin mit 8 Tropfen conc. Schwefelsäure und fügt dann einen Tropfen einer Lösung von 1 Th. Kaliumchlorat in 50 Th. conc. Schwefels. hinzu, so soll die Mischung grüngrün, am Rande röthlich gefärbt werden (Dehydromorphin braungrün).

16. Morphin wird durch Bromwasser nach Bloxam aus ziemlich concentrirter Lösung nicht gefällt. Kocht man Morphinsolutionen mit überschüssigem Bromwasser und giebt dann Zink oder Zinn hinzu, so kann man nach dem Aufkochen durch Uebersichten mit Ammoniak eine rothe Zonenreaction erhalten. Giebt man nach Kochen mit Bromwasser Calciumcarbonat hinzu, so beobachtet man nach erneuertem Aufkochen Rothfärbung (nach Eiloart bei 1:1200).

Ueber die Empfindlichkeit der übrigen Alkaloidreagentien gegen Morphin habe ich Folgendes ermittelt:

Je 0,2 CC. einer Lösung von Morphinsulfat 1:5000 geben mit: Phosphormolybdänsäure erst allmählig schwache Trübung, Kaliumwismuthjodid erkennbaren Niederschlag, Goldchlorid schwache Trübung, Jodjodkalium deutlichen Niederschlag, Brombromkalium ebenso.

Je 0,2 CC. einer Lösung 1:1000 lieferten mit: Phosphorwolframsäure deutliche Trübung, Kaliumquecksilberjodid starken amorph bleibenden Niederschlag, Kaliumkadmiumjodid innerhalb 2 Stunden krystallinisches Präcipitat, Gerbsäure schwache Trübung, Silbernitrat nach 15 Minuten geringe Reduction.

In je 0,2 CC. einer Lösung 1:100 wurde durch: Platinchlorid. geringer Niederschlag, Quecksilberchlorid krystallinisches Präcipitat, Kaliumbichromat kaum eine Trübung<sup>1)</sup>, Pikrinsäure starker Niederschlag erzeugt.

<sup>1)</sup> Auch Plugge macht darauf aufmerksam, dass Lösungen mit  $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$  ‰ Morphin-, Codein- und Thebainchlorhydrat durch Kaliumchromat, Natriumsulfat, Natriumphosphat und -arseniat nicht präcipitirt werden, ebenso Narcein aus Lösungen 1:400. Papaverin gäbe bei 1:5000 Niederschlag — ein Gemisch von freier Base und Chromat — und Narkotin bei 1:30000 einen Niederschlag von freier Base. Kaliumbichromat gäbe mit den beiden letzteren Alkaloiden Niederschläge von Chromat, mit Narcein ein Gemisch von Chromat und Base. Ferrocyanalkalium fälle Narkotin und Narcein als Base, Papaverin und Thebain als Ferrocyanat. Ferricyanalkalium präcipitire Narkotin, Papaverin und Thebain als Ferricyanid, Narcein als Base. Zur Trennung von Narkotin und Papaverin empfiehlt Plugge Kaliumferricyanid, aus Lösungen mit  $\frac{1}{4}$  ‰ wird Narkotin nicht mehr, wohl

Bei letzterer Concentration bewirkte Kaliameisencyanür noch keine Fällung.

Kauzmann konnte einige Male aus den Faeces von mit Morphin vergifteten Katzen ein Alkaloid abscheiden, welches gegen das Fröhde'sche Reagens wie Morphin wirkte, aber auch schon durch Schwefelsäure allein violett gefärbt wurde. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein Zersetzungsproduct, welches einige Eigenschaften mit dem Chelidoin theilt (§. 250). — Dass man sich vor Verwechslungen mit gewissen Glycosiden (Salicin, Populin, Syringin) zu hüten habe, wurde bereits früher besprochen.

§. 236. Die Trennung des Morphiums von den früher abgehandelten Alkaloiden wird keine grosse Schwierigkeit machen, wenn man den (§. 161) empfohlenen Gang der Abscheidung befolgt. Man müsste durch Ausschütteln der sauren wässrigen Lösung mit Petroleumäther das Piperin, mit Benzin das Caffein, mit Amylalkohol das Theobromin fortschaffen können. Durch Behandlung der mit Ammoniak übersättigten wässrigen Flüssigkeit mit Petroleumäther und Benzin würde Strychnin, Brucin, Chinin, Emetin, Veratrin ausgeschlossen, durch Behandlung mit Benzin Conchinin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin, Curarin und wenigstens ein Theil des Berberins würden nach Ausschütteln des Morphiums aus alkalischer Lösung mittelst Amylalkohol in der wässrigen Flüssigkeit zurückbleiben. Sollte man einmal direct nach der Erdmann-Uslar'schen Methode Morphin in Gemeinschaft mit Strychnin oder Atropin gewonnen haben, so könnte man die beiden letztgenannten aus dem trockenen Alkaloidrückstande durch Benzin oder Chloroform entfernen.

§. 237. Das Narkotin bildet farblose gerade rhombische Säulen, schmilzt bei 170°, indem es 2—3% Wasser abgiebt. Das geschmolzene Narkotin erstarrt bei 130° wiederum krystallinisch (langsam erkaltet). An der Luft über seinen Schmelzpunkt erhitzt, nimmt es Purpurfarbe an, wird später braun und dann schwarz. Säurefreies löst sich in etwa 25000 Th. kalten Wasser (20° C.) und in 7000 Th. kochenden; durch Ammoniak präcipitirtes soll sich in 1500 Th. Wasser von 20° und in 600 Theilen kochendem Wasser lösen. Die Lösung reagirt neutral. Es löst sich in 120 Theilen Weingeist von 96%, in 20 bis 24 Theilen kochendem, in 126 Theilen kaltem und 48 Theilen kochendem Aether von 0,735 sp. Gew. Beim Erkalten letzterer Lösung scheidet sich ein Theil des Narkotins krystallinisch aus. Ein Theil Narkotin löst sich in 2,69 Theilen Chloroform, in 60 Theilen Essigäther; 100 Theile Amylalkohol lösen 0,325 Theile, 100 Theile Benzin 4,614 Theile. In Petroleumäther ist es jedenfalls so schwer löslich, dass dieser selbst aus alkalisch reagirender Flüssigkeit so gut wie Nichts davon aufnimmt. Die neutralen Lösungen des Narkotins drehen die Polarisationsebene nach links. Verdünnte Säuren, mit Ausnahme einer Essigsäure von der früher bezeichneten Concentration, lösen Narkotin ziemlich leicht, die dabei entstehenden Salze sind wenig beständig. Ammoniak, Alkalihydrate und Carbonate fällen das Narkotin aus der Lösung; der Niederschlag ist im Ueberschusse des Lösungsmittels sehr schwer löslich. Beim Schütteln saurer Lösung mit Chloro-

aber (selbst bei 1:3000 und 1:4000) Papaverin niedergeschlagen. Kodein und Morphin trennt er durch Kaliumrhodanid, welches aus der Lösung der Hydrochloride das Kodein (bei 1:200 noch schnell, bei 1:600 in Winterkälte langsam) fällt, während es in 4proc. Morphinsalzlösung kein Präcipitat bewirkt.

form geht das Narkotin in das letztbezeichnete Lösungsmittel spurweise über.

Zu den meist charakteristischen Reactionen, die das Narkotin giebt, gehört die von Husemann empfohlene durch Erwärmen mit Schwefelsäure. Sie tritt bei Anwendung von 0,2 CC. conc. Schwefelsäure mit 0,5 Milligr. recht deutlich und erkennbar auch noch mit 0,2 und 0,1 Milligr. ein. Noch besser ist es, das Narkotin in verdünnter Schwefelsäure 1:5 zu lösen und diese Lösung langsam zu verdunsten. Selbst 0,1 Milligr. Alkaloid geben dann rothen Rückstand, der, erkaltet, mit einer Spur Salpetersäure oder Natriumnitrit deutlich violett wird. Erwärmt man stärker (ca. 200°), so färbt sich auch ohne Salpetersäure die Flüssigkeit tief violettroth. Der Umstand, dass solche Färbung nicht durch Erwärmen bei 90—100° zu erhalten ist, gestattet eine Unterscheidung des Narkotins vom Curarin. Setzt man zu der durch Erhitzen mit Schwefelsäure violett gewordenen Mischung alkoholische Kalilauge, so färbt sie sich orange (Arnold). Lässt man mit conc. Schwefelsäure kalt stehen und mischt nach 1—2 Stunden wenig Salpetersäure hinzu, so erhält man von 0,5 Milligr. sehr deutlich rothe Färbung, die selbst bei 0,1 Milligr. noch erkennbar ist. Schwefelsäure und Brom liefern, in ähnlicher Weise angewendet, bei 0,1—0,5 Milligr. nur braune Streifungen. Lässt man mit möglichst reiner Schwefelsäure 24 Stunden kalt stehen, so giebt selbst 0,1 Milligr. noch röthliche Lösung, welche mit Salpetersäure nur wenig dunkler wird. Ob die röthliche Färbung dem Narkotin eigenthümlich, oder ob sie etwa einer Verunreinigung mit Laudanin zuzuschreiben, lasse ich dahingestellt.

Fröhde's Reagens löst bekanntlich grün. Nimmt man bei Bereitung des Reagens reichlicher molybdänsaures Natron, etwa auf 1 CC. Schwefelsäure 5 Centigr., so geht diese grüne Färbung bald in prachtvolles Kirschroth über, die bei 0,1 Milligr. noch sichtbar ist. Vanadinschwefelsäure färbt, wie gesagt, zinnoberroth, dann rothbraun, später carminroth.

Die Reaction des Chlorwassers gegen Narkotin (grünliche Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in Gelb übergeht) ist noch bei 0,5 Milligramm erkennbar.

Versetzt man Narkotin in salzsaurer Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Bromwasser, so erhält man (bei 1:6000) rothe Färbung oder (bei 1:1000) violette und blaue Mischungen (Eiloart). Bloxam giebt an, Bromwasser im Ueberschuss fülle aus Narkotinlösungen gelben Niederschlag, setze man aber allmählig tropfenweise Bromwasser hinzu und koche jedesmal, so werde rosenrothe Mischung erhalten. Vergl. auch §. 170, 13 und §. 235.

Sonstige Reactionen:

1. Natriumirridchlorid fällt aus der Lösung des salzsauren Narkotins ockergelben Niederschlag.

2. Rhodankalium fällt aus der Lösung des genannten Salzes (1:200) völlig amorphem Niederschlag (Unterschied von Morphin).

3. Gallussäure fällt nicht, Eisenchlorid färbt nicht blau, Jodsäure und Ueberjodsäure werden durch Narkotin nicht reducirt.

Ueber die Empfindlichkeit der sonstigen Alkaloidreagentien will ich hier Folgendes bemerken:

Je 0,2 CC. einer schwefelsauren Lösung des Narkotins 1:8000 werden durch Phosphorwolframsäure und Kaliumcadmiumjodid kaum erkennbar gefällt, durch Kaliumquecksilberjodid und Bromkalium deutlich, durch Jodjodkalium stark präcipitirt.

In derselben Menge einer Lösung 1:4000 bewirkten Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid deutliche Niederschläge, Goldchlorid, Gerbsäure und Pikrinsäure geringe Trübung.

Bei 1:400 fällt Platinchlorid stark, Kaliumbichromat schwach.

Bei 1:200 geben Quecksilberchlorid geringe Trübungen und Ferrocyankalium auch diese nicht (vergl. Anm. zu p. 246).

Narkotin ist, wie schon oben angedeutet, weit weniger giftig als Morphin.

§. 238. Das Narkotin wird am besten wie das Strychnin abgetrennt. Man kann aus 200 CC. Blut noch 0,2 Millim. wieder erhalten. Das in Gemeinschaft mit Strychnin, Brucjin, Veratrin, Emetin isolirte Alkaloid kann von diesen mit Hilfe des verschiedenen Verhaltens gegen Petroleumäther, auch des verschiedenen Verhaltens der wässrigen Lösung gegen saure kohlensaure Alkalien getrennt werden und dieses letztere würde auch gestatten, vom Atropin, Hyocyamin, Physostigmin abzuscheiden.

Wäre Narkotin in Gemeinschaft mit Morphin nach der Erdmann-Uslar'schen Methode gewonnen, so könnte ersteres durch Aether oder Chloroform in Lösung gebracht werden.

§. 239. Kodein krystallisirt aus Aetherlösungen wasserfrei in farblosen Krystallen. Aus conc. Lösung seiner Salze wird es durch einige Basen in wasserhaltigen Krystallen abgeschieden. Letztere geben bei 100° 5,6% Krystallwasser ab. Es schmilzt über 100° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. 1000 Theile Wasser lösen bei 15° C. 12,6 Theile, bei 100° 58,8 Theile. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, sie dreht die Polarisationssebene nach links. Weingeist und Aether lösen, 100 Theile Amylalkohol nehmen 15,68 Theile, 100 Theile Benzin 9,6 Theile Kodein auf. Petroleumäther hat so geringe Neigung zu lösen, dass Kodein aus alkalisch reagirender wässriger Lösung in denselben nur spurweise übergeht. Chloroform entzieht das Alkaloid aus alkalisch reagirender wässriger Lösung sehr leicht, aus saurer nicht. Beim Verdunsten seiner Lösungen in Benzin, Amylalkohol, Chloroform hinterbleibt das Kodein schön krystallisirt. Verdünnte Säuren lösen ebenfalls und geben meist gut krystallisirbare Salze. Aus letzteren Lösungen fällt Ammoniak, namentlich im Ueberschusse angewendet, nicht, Kali nicht vollständig, saure kohlensaure Alkalien fallen in der Kälte nicht. Kodein steht unter allen Opiumalkaloiden in seinen chemischen Eigenschaften dem Morphin am nächsten. Es theilt, wie schon in §. 235 angegeben wurde, viele Reactionen desselben (siehe namentlich ib. unter 2. 4, 11, 12).

Auch für das Kodein ist namentlich das schon früher besprochene Verhalten gegen Schwefelsäure, Erdmann'sches Reagens (die blaue Färbung, welche nach einiger Zeit — bei Anwendung von 0,5 Milligr. in 72 Stunden — eintritt), Salpetersäure und Vanadinschwefelsäure beachtenswerth. Wichtig ist auch das Verhalten gegen das Fröhde'sche

Reagens, in dem es sich anfangs mit schmutzig grüner Farbe löst, um nach einiger Zeit schön indigoblau zu werden. Die Färbung ist reiner und tritt schneller ein, als wenn Schwefelsäure allein angewendet wäre. Sie ist mit 0,05 Milligr. noch schwach zu erkennen. (Verhalten gegen Kaliumzinkjodid vide §. 159, 6.)

Die Blaufärbung der Schwefelsäurelösungen des Kodeins stellt sich bei 0,1 Milligr. auf 0,5 CC. noch schwach innerhalb 24<sup>h</sup> ein. Die blaue Färbung trat mitunter recht schön beim Erwärmen einer Kodeinlösung in verdünnter Schwefelsäure (1:5) hervor; nicht selten aber konnte ich nur grünbraune Färbung beobachten. Hesse behauptet, dass sie von einem Eisengehalt der Säure abhängt.<sup>1)</sup> Jedemfalls färbt Eisenchlorid etwas erwärmte Lösung von Kodein in conc. Schwefelsäure violettblau. Auch durch Erwärmen mit Schwefelsäure und arsensaurem Natron hat Tattersall sie erhalten. Eine sehr intensive grüne Färbung erhielt Lafon beim Uebergiessen mit einer Lösung von 1 Gewth. Ammoniumseleniat in 36 Gewth. conc. Schwefelsäure. Mit 2 Tropfen einer Lösung von Natriumhypochlorit und Zusatz von 4 Tropfen conc. Schwefelsäure sah Raby das Kodein schön himmelblau werden. Mit Aesculin erhielt derselbe Autor violette Färbung, aber nur, wenn er zuerst die Schwefelsäure und dann das Hypochlorit einwirken liess.

Wird eine Lösung von Kodein in reiner Schwefelsäure mit wenig Salpetersäure gemischt, so tritt bräunliche, allmählig graubraune Färbung ein, die in 12<sup>h</sup> abblasst. Bei 0,1 Milligr. war sie deutlich; bei 0,05 und 0,01 Milligr. nur noch schwach erkennbar.

Vom Chlorwasser wird Kodein farblos gelöst; die Lösung wird mit Ammoniak schön rothbraun.

Ueber das Verhalten des Kodeins gegen Schwefelsäure und Zucker siehe §. 232.

Einleiten von Cyangas in alkoholische Lösung von Kodein veranlasst gelbe, dann braune Färbung, endlich einen krystallinischen Absatz (Bicyankodein). Es wäre hier also eine Reaction, welche entfernt an die des Atropins erinnert, die aber für uns ebensowenig wie die des Atropins besondern Werth besitzt.

Sonstige Reactionen:

1. Jodsäure wird nicht reducirt (Unterschied von Morphinum),
2. Eisenchlorid färbt nicht,
3. Zweifach Chloriridnatrium wird nicht gefällt (Unterschied von Narkotin).
4. Palladiumchlorür fällt gelben Niederschlag, der beim Kochen reducirt wird (bei 1:250 entsteht derselbe noch nicht).
5. In alkoholischer Lösung giebt gelbes Blutlaugensalz (wegen Schwerlöslichkeit vorsichtig anzuwenden) farblosen Niederschlag, der

<sup>1)</sup> Die Blaufärbung mit eisenchloridhaltiger Schwefelsäure beobachtete Hesse am sichersten nach zuvorigem Trocknen des Kodeins im Exsiccator.

allmählig krystallinisch wird. Rothtes Blutlaugensalz fällt das Kodein auch aus wässriger Lösung seiner Salze krystallinisch.

6. Rhodankalium fällt aus kalten Lösungen allmählig krystallinischen farblosen Niederschlag, der in der Wärme löslich ist und in der Kälte wieder erscheint (vergl. §. 235 Anm.).

Ueber die Empfindlichkeit der Gruppenreagentien kann ich Folgendes sagen: Phosphormolybdänsäure wirkt höchstens noch bei Verdünnungen 1:50000, Kaliumwismuthjodid bei derselben Verdünnung noch deutlich, ebenso Jodjodkalium. Eine verdünnte Jodlösung von der Farbe des Madeira färbt trockenes Kodein (bis 0,01 Milligr.) rothviolett. Kaliumquecksilberjodid gab mit 0,1 Milligr., 1:5000, reichliche, mit 0,01 Milligr. 1:50000 sehr schwache Reaction. Kaliumkadmiumjodid lieferte mit 1 Milligr., 1:500, deutlich weisses Präcipitat, das nach 2 Stunden krystallinisch wurde, mit 0,5 Milligr., 1:1000, wurde anfänglich kein Niederschlag erlangt. Kaliumzinkjodid wirkt in sauren Lösungen 1:1000 noch nicht. Ferrocyanalkalium auch bei 1:1000 schwach. Goldchlorid bewirkte bei Lösungen 1:1000 noch keine Trübung. Quecksilberchlorid und Kaliumbichromat gaben bei 1.500 keine und Platinchlorid bei 1:250 (2 Milligr.) kaum eine Trübung. Pikrinsäure wirkte bei derselben Concentration deutlich. Gerbsäure fällt noch bei starker Verdünnung. (Vergl. auch §. 235.)

§. 240. Das Kodein könnte besonders leicht einmal gemeinschaftlich mit Conchinin, Cinchonin, Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin und Narkotin abgeschieden werden. Eine Trennung von dem letzteren könnte mittelst Fällung durch überschüssiges Ammoniak geschehen. Bei Letzterer bleibt Kodein in Lösung, aus der es sich durch Benzin fortnehmen lässt. Ebenso kann Kodein vom Conchinin und Cinchonin isolirt werden. Einer Verwechslung mit Atropin und Hyoscyamin, auch mit Physostigmin, wäre durch die physiologischen Wirkungen dieser Alkaloide vorgebeugt, einer Verwechslung mit Aconitin durch die Reaction gegen Schwefelsäure.

§. 241. Thebain. Wie Hesse beweist, ist das Thebain sehr geneigt, sich in Berührung mit verdünnten oder concentrirten Säuren zu zersetzen. Bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure gehen aus dem Thebain nach Hesse zwei Verbindungen, das Thebenin- und das Thebaicinsulfat, hervor. Entsprechende Producte liefert verdünnte Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden. Die geschehene Zersetzung erkennt man bereits an der allmählig eintretenden Gelbfärbung der Solution. Die entstandenen Zersetzungsproducte theilen nicht die Reaction des Thebains gegen Schwefelsäure. Es mussten die Fragen aufgeworfen werden, ob nicht 1) auch im Thierkörper das Thebain analoge Zersetzung schnell erfahren werde. 2) Ob bei der Verarbeitung von Objecten, etwa von Erbrochenem oder Mageninhalt, die in der That noch Thebain enthielten, nicht dieses Alkaloid umgewandelt und damit dem Nachweis entzogen

würde. 3) Ob, wenn das der Fall, Hoffnung vorhanden wäre, die Zersetzungsproducte aufzufinden und darzuthun. Eine Antwort auf diese Fragen habe ich in den „Beiträgen zur gerichtlichen Chemie“ p. 147 gegeben. Sie lautet für 3 Nein und auch für 1 und 2 bedingungsweise Nein, insofern als zwar eine partielle Zersetzung im Körper wahrscheinlich ist, aber doch immer noch genügende Mengen des Thebains unzerlegt bleiben, so dass man sie in den schon früher genannten Organen nachweisen kann.

Das Thebain krystallisirt in weissen quadratischen Blättchen. Es schmilzt bei 130° (150° Kane) und erstarrt wieder bei 110°. Wasser löst es nicht. In 10 Theilen kalten Weingeist ist es löslich, auch in Aether. 100 Theile Benzin lösen 5,27 Theile, 100 Theile Amylalkohol 1,67 Theile Thebain. Petroleumäther nimmt es weder aus saurer, noch alkalischer wässriger Lösung fort, Chloroform aus beiden schwer. Beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterbleibt es amorph. Die Lösung des Thebains in Alkohol reagirt alkalisch. Verdünnte Säuren lösen leicht, aus den Lösungen wird es durch Ammoniak, Alkalihydrate, neutrale und saure kohlensaure Alkalien schon in der Kälte gefällt.

Die Empfindlichkeit der einzelnen Reagentien für Thebain geht aus Folgendem hervor: Phosphormolybdänsäure fällt 0,1 Milligr. in Lösung 1:5000 noch deutlich, 0,5 Milligr., 1:10000, nur schwach, 0,01 Milligr., 1:50000, dürfte als äusserste Grenze der Empfindlichkeit gelten können. Kaliumwismuthjodid und Kaliumquecksilberjodid verhalten sich ähnlich. Kaliumkadmiumjodid und Gerbsäure wirken bei 0,05 Milligr. (1:10000) noch deutlich, bei 0,01 Milligr. (1:50000) nicht mehr. Kaliumzinkjodid und Pikrinsäure fällen noch 1 Milligr. (1:500). Jodjodkalium wirkt bei 0,05 Milligr. (1:10000) stark, bei 0,01 Milligr. (1:50000) deutlich. Platinchlorid fällt 0,5 Milligr. (1:1000); 0,1 Milligr. (1:5000) nicht mehr. Goldchlorid präcipitirt 0,1 Milligr. (1:5000); bei 0,05 Milligr. (1:10000) ist die äusserste Grenze der Reaction. Der anfänglich gelbe Niederschlag wird bald braun. Quecksilberchlorid giebt selbst in Solutionen 1:250 keinen und Palladiumchlorür kaum einen Niederschlag. Kaliumeisencyanür fällt 2 Milligr. (1:500), doch ist der Niederschlag im Ueberschusse von Thebainsulfat löslich. (Vergl. auch §. 235.)

Dass auch der saure Thebaintartrat erst in 150 Th. Wasser von 20° löslich ist und dass sich dasselbe zur Unterscheidung und Trennung des Thebains von anderen Opiumalkaloiden eignet, hat Hesse mitgetheilt. Noch schwerer löslich ist nach Plugge das Salicylat (1:750), namentlich bei Gegenwart überschüssigen Natriumsalicylates.

Die rothbraune Färbung, mit der sich Thebain in conc. Schwefelsäure löst, ist bei 0,05 Milligr. und 0,5 CC. Säure noch sichtbar. Eine Solution von 0,01 Milligr. in 0,5 CC. Säure ist nur gelblich tingirt. In Gemengen von Kodein und Thebain in Verhältnissen von 1:5 und 1:10 herrscht die Thebainreaction vor.

Der Schwefelsäure ähnlich verhält sich Vanadinschwefelsäure und Fröhde's Reagens. Auch hier herrscht, wenn Gemenge von Thebain und Kodein vorliegen, selbst 1:5 und 1:10 die Reaction des Thebains vor.

Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält sich Thebain wie Kodein.

In einzelnen Fällen gelang es, Thebain in Krystallen zu gewinnen. Besondere Versuche mit alkoholischer Lösung ergaben, dass aus dieser durch freiwilliges Verdunsten an der Luft nach 0,01 Milligr. in mikroskopischen Krystallen: fettglänzende quadratische und büschelförmig vereinigte Nadeln erhalten werde.

§. 242. Papaverin. Die Untersuchungen Hesse's beweisen, dass man früher dieses Alkaloid nicht rein zur Verfügung hatte und dass die früher besprochene Schwefelsäurereaction des käuflichen Präparates nicht dem Papaverin, sondern einer Verunreinigung zukomme, über die sich Hesse nicht weiter ausspricht. Reines Papaverin wird von Schwefelsäure farblos gelöst, erst beim Erwärmen wird die Solution schwach und nach längerem Erhitzen dunkler violett. Ich konnte mich auch jetzt noch überzeugen, dass Papaverin im Handel ist, welches mit conc. Schwefelsäure sofort blau oder blauviolett wird. Wir haben deshalb Versuche mit beiden Sorten des Alkaloides angestellt, von denen ich einzelne hier des Vergleiches halber neben einander vorführen will.

Wässrige Lösungen von je 5 Milligr. beider Alkaloide in je 5 CC. Alkohol und 25 CC. Wasser zeigten nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure folgendes Verhalten:

reines Alkaloid:	mit Schwefelsäure sich bläuendes Alkaloid:
Petroleumäther entzog nichts, Benzin wie Petroleumäther,	entzog nichts. nahm Spuren eines Stoffes auf, den Schwefelsäure braun löste und den Jod fällte.
Amylalkohol entzog etwas Alkaloid, Chloroform entzog reichlich,	wie Benzin. nahm reichlich Alkaloid auf, das mit Schwefelsäure blau wurde.
Die ammoniakalische Lösung gab von reinen Alkaloid an:	vom mit Schwefelsäure sich bläuenden Alkaloid:
Petroleumäther nichts ab, Benzin entzog Spuren, Amylalkohol nahm d. Alkaloid leicht auf, Chloroform ebenso.	Spuren. } entzogen das sich blaufärbende Alkaloid reichlich.

Wenn es sich hier um eine verunreinigende Beimengung handelt, so ist beachtenswerth, dass sie dem Papaverin sehr fest anzuhängen scheint und nur in Gesellschaft mit diesem in das Benzin, den Amylalkohol und das Chloroform überwandert.

Auch die wichtigeren Reactionen der beiden Präparate will ich hier nebeneinander stellen:

reines Alkaloid:	unreines Alkaloid:
Phosphormolybdänsäure giebt noch bei 0,05 Milligr. (1:1000) Trübung,	ebenso, selbst bei 0,01 Milligr. (1:50000) noch geringe Trübung.
Kaliumwismuthjodid wirkt bei 0,05 Milligramm (1:10000) nur schwach,	wirkt bei 0,01 Milligr. (1:50000) nur schwach.
Kaliumcadmiumjodid wirkt bei 0,5 Milligramm (1:1000) noch deutlich,	ebenso, der Niederschlag wird bald krystallinisch.
Kaliumquecksilberjodid wie das vorige.	ebenso.
Jodjodkalium giebt mit 0,01 Milligr. (1:50000) noch starke Fällung.	ebenso.

- Jodwasser färbt beim Benetzen noch ebenso.  
0,01 Milligr. dunkel-, dann vorübergehend ziegelroth und endlich wieder dunkelroth.
- Goldchlorid wirkt bei 0,1 Milligr. (1:5000) ebenso.  
noch deutlich,
- Gerbsäure fällt noch 0,1 Milligr. (1:5000), ebenso.  
Platinchlorid fällt 1 Milligr. (1:500) fällt noch 0,5 Milligr. (1:1000).  
nicht mehr,
- Quecksilberchlorid fällt 1 Milligr. (1:500) nicht mehr.  
Kaliumzinkjodid liefert bei 0,05 Milligr. (1:10000) noch Präcipitat.
- Kaliumeisencyanür fällt 0,5 Milligr. (1:1000) schwach.  
Pikrinsäure fällt 1 Milligr. (1:500) amorph.  
Kaliumbichromat (vergl. §. 235). fällt 0,5 Milligr. reichlich. Der Niederschlag wurde in 24<sup>h</sup> krystallinisch. Das Chromat wurde, mit Schwefelsäure übergossen, sogleich braun (Unterschied von Strychnin).
- Schwefelsäure färbt sich mit 0,5 Milligr. färbt sich mit 0,1 Milligr. sogleich in  
erst beim Erwärmen ausgesprochen der Kälte blau, mit 0,05 nicht mehr.  
blau, mit 0,01 Milligr. nicht mehr, Die Blaufärbung ersterer Portion ist nach 24<sup>h</sup> schon verschwunden.
- Schwefelsäurebihydrat löst 2 Milligr. farblos, färbt sich dann aber beim Erwärmen schön blaviolett, dasselbe geschieht auch mit verdünnter Schwefelsäure (1:5).
- Fröhde's Reagens löst 0,5 u. 0,1 Milligr. verhält sich wie reine Schwefelsäure.  
sofort grün, beim Erwärmen tritt schnell blaue, dann violette, endlich prachtvoll kirschrothe Färbung ein. Dasselbe geschieht bei längerem Stehen mit dem Reagens. Bei 0,05 und 0,01 Milligr. ist die Reaction schwach.
- Schwefelsäure und Salpetersäure färbt selbst 0,01 Milligr. noch.

Mit Chlorwasser trüben sich beide Papaverinsorten, werden grünlich und dann nach Ammoniakzusatz tiefrothbraun, nach längerer Zeit fast schwarzbraun.

Reines Papaverin färbt sich mit Vanadinschwefelsäure dunkelblaugrün, dann blau. Nach Erwärmen mit Schwefelsäure soll es durch alkoh. Kalilauge violett und röthlich werden. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure und salpetrigräurem Natron soll weinrothe, dann blaviolette Mischung entstehen, welche mit viel Wasser orange, mit Aetznatron fast schwarz wird.

In Gemengen von Kodein und dem reinen und unreinen Papaverin herrscht, falls diese im Verhältniß von 1:1, 1:5 oder 1:10 gemischt sind, gegen Fröhde's Reagens die Papaverinreaction vor, bei der höchstens das Blau etwas später eintritt. In Gemischen des Kodeins mit reinem Papaverin 5:1 und 10:1 prävalirt das Kodein, während in gleich starken Mischungen mit unreinem dieses trotz seiner geringen Menge noch die sofortige Blaufärbung mit Schwefel-

säure bedingt. Mischt man Thebain und reines Papaverin 1:1—1:10, so herrscht im Verhalten gegen Schwefelsäure die Papaverinreaction vor; in Gemischen 5:1 und 10:1 die Thebainreaction. Beim unreinen Papaverin ist in der Thebainmischung 1:10, 1:5, 1:1 die Schwefelsäurereaction letzteren Alkaloides vorherrschend, während sich bei 1 Thebain und 5 Papaverin beide etwa das Gleichgewicht halten und bei 1:10 die Papaverinreaction vorherrscht. Gegen Gemische des reinen und unreinen Papaverins 1:1—1:10 wirkt Fröhde's Reagens wie gegen reines Alkaloid, während selbst in Gemischen von 10:1 und 5:1 die Schwefelsäurefärbung des unreinen Papaverins erkannt wird.

Dass das reine Papaverin ein schwerlösliches saures Oxalat giebt, welches bei 10<sup>0</sup> 388 Th. Wasser zur Lösung bedarf und zur Trennung von Narkotin benutzt werden kann, ebenso dass sein saures Tartrat leichtlöslich ist, entnehme ich aus Hesse's Arbeit.

Ueberlässt man 0,5 Milligr. des reinen Alkaloides in Weingeistlösung der freiwilligen Verdunstung, so hinterbleibt es theilweise amorph, theilweise in rhombischen Tafeln. Das unreine Präparat erkennt man noch in der Quantität von 0,01 Milligr. als haarförmige Nadeln.

**Papaverin** ist in Wasser fast unlöslich, auch seine Salze sind meist schwer löslich. Kalter Weingeist und Aether lösen ziemlich schwierig, kochender Weingeist so viel, dass die Flüssigkeit beim Erkalten erstarrt, Benzin löst ziemlich schwer; 100 Theile Amylalkohol nehmen 1,30 Theile Papaverin auf. Petroleumäther löst es in der Wärme und scheidet es beim Erkalten der Lösung krystallinisch ab. Chloroform entzieht das Papaverin schon der sauren wässrigen Lösung allmählig. Auch aus alkalischer Lösung geht es in Chloroform über, aber nicht schneller als aus saurer. Beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterbleibt es krystallinisch. Es bläuet Lackmus und hat grosse Neigung, Ammoniak zurück zu halten. Durch Ammoniak, Kali, neutrales und saures kohlen-saures Natron wird es aus seinen Lösungen gefällt.

Will man direct auf Papaverin untersuchen, so reinigt man am Besten die sauren wässrigen Auszüge mit Benzin und schüttelt dann aus ammoniakalischer Solution mit Chloroform aus. Besonders wichtig sind dann die Reactionen mit Fröhde's Reagens und warmer resp. eisenhaltiger Schwefelsäure. Aus Mischungen von 100 CC. Harn oder Milch mit 0,5 Milligr. Papaverin waren so noch nachweisbare Alkaloidmengen wieder zu gewinnen.

Beim unreinen Papaverin kann man auch das für Strychnin benutzte Abscheidungsverfahren brauchen.

§. 243. Das Thebain könnte vom Conchinin und Cinchonin mit Hilfe seiner weit grösseren Löslichkeit in Benzin von gewöhnlicher Temperatur getrennt werden. Um vom Atropin, Hyoscyamin, Physostigmin und Kodein zu trennen, kann man von dem verschiedenartigen Verhalten der wässrigen Lösungen gegen saure kohlen-saure Alkalien Gebrauch machen. Thebain müsste schon in der Kälte gefällt werden. Ausschütteln aus saurer Lösung kann zur Trennung vom Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin, Cinchonin benutzt werden. Dies Verhalten könnte besonders auch noch zu

einer Verwechslung mit Theobromin Anlass geben, aus Mischungen mit demselben kann das Thebain aber durch Benzin ausgezogen werden.

Wären Narkotin, Kodein und Thebain neben einander in Untersuchungsobjecten, so würden sie gemeinschaftlich durch Benzin der alkalischen Wasserlösung entzogen werden, während Morphin für den Amylalkohol übrig bleibt. Nach Verdunstung des Benzins und dem Wiederlösen in saurem Wasser würde das Thebain mit dem Narkotin gemeinschaftlich durch Ammoniak gefällt werden, während Kodein durch Ausschütteln mit Benzin im Filtrate dargehan werden könnte. Eine Trennung von Narkotin und Thebain könnte, falls grössere Mengen zur Verfügung ständen, mit Hülfe von überschüssiger Weinsäure versucht werden. Bei kleineren Quantitäten wird sie nicht zum Ziele führen. In solchen Gemischen kann das Thebain leicht qualitativ durch seine Schwefelsäurereaction constatirt werden; es macht aber auch keine Schwierigkeiten, das Narkotin an seinen Reactionen mit verdünnter Schwefelsäure und Fröhde's Reagens zu entdecken. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ist die Beimengung des Narkotins zum Thebain deutlich zu erkennen. Reines Thebain wird bei der Reaction nur vorübergehend röthlich, dann gelb, braun, violett, grün und schwarz. Die schön violettrothe Färbung des Narkotins wird in Gemischen durch das Thebain nicht verdeckt, falls auf Thebain  $\frac{1}{2}$  Narkotin vorhanden, ebenso auch bei Einwirkung von Fröhde's Reagens. Ich versuchte, ob man hier nicht von der Chlorwasserprobe des Narkotins Nutzen ziehen könne, indessen ohne befriedigenden Erfolg. Vergl. übrigens §. 234.

Vergleicht man die Reactionen des reinen Papaverins mit denen des Kodeins, so ist eine Aehnlichkeit nicht zu verkennen; indessen treten doch die Farbenwandlungen mit Schwefelsäure und Fröhde's Reagens bei diesem langsamer und minder elegant ein und kommt es namentlich beim Behandeln mit Fröhde's Reagens nicht schliesslich zu rother Färbung. Ein wesentlicher Unterschied darf wohl im Verhalten der ammoniakalischen Lösung gegen Benzin erblickt werden. Letzteres entzieht das Kodein leicht, das Papaverin sehr schwer. Mich hat das gewundert, da Hesse das Papaverin in Benzin leicht löslich nennt. Allerdings ist es noch ein Unterschied, ob ein Stoff in fester Form mit einem Lösungsmittel in Berührung kommt oder ob er in wässriger Solution ihm dargeboten wird. In letzterem Falle wird auch noch von begleitenden Stoffen die Verwandtschaft zu den in Conflict befindlichen Lösungsmitteln beherrscht sein.

Das Lanthopin Hesse's und andere Alkaloide lassen sich aus mit Kali versetzter Lösung durch Chloroform z. B. nicht ausschütteln, wohl aber aus ammoniakalischer. Man könnte immerhin versuchen, durch successives Ausschütteln mit Benzin das Kodein, dann mit Chloroform das Papaverin aufzusuchen.

Aus einer ammoniakalischen Lösung von je 0,01 Gramm Kodein

und Papaverin wurde in der That durch Benzin ein dem Kodein ähnlich reagirendes Alkaloid gewonnen, während später Chloroform das Papaverin in Lösung führte, das sich auch durch die Chlorwasser-Ammoniakprobe darthun liess.

§. 244. Narcein bildet meist lange, seidenglänzende Krystallnadeln. Es schmilzt bei 145,2° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Ein Theil löst sich bei 13° in 1285 Theilen Wasser, leicht in kochendem. Aus der kochend bereiteten Lösung krystallisirt es beim Erkalten derselben. Es löst sich ferner bei 13° in 945 Theilen Weingeist von 80° „ Tr., viel leichter in kochendem, nicht in Aether, und es geht, wie oben gesagt, aus der wässrigen Lösung nicht in Benzin oder Petroleumäther über. Amylalkohol und Chloroform entziehen schon der sauren wässrigen Lösung. Narcein dreht die Polarisationssebene nach Links.

Das Narcein haben wir leicht nachweisen können, indem wir sowohl die saure, wie ammoniakalische wässrige Lösung mit Chloroform ausschüttelten. Es fand sich häufig schon im Rückstande der sauren Solution. Man erhält aus Mischungen von 1 Milligr. und 0,5 Milligr. mit 100 CC. Blut, Milch oder Harn befriedigende Resultate.

Erwärmt man Narcein, bis sich ammoniakalische Dämpfe entwickeln, so giebt der Rückstand an Wasser eine Substanz ab, welche mit Eisenchlorid schön blau wird.

Die Empfindlichkeit der Reactionen des Narceins ist aus Folgendem zu ersehen:

Phosphormolybdänsäure trübt eine Lösung von 0,05 Milligr. (1:10000) deutlich. Aeusserste Grenze der Reaction bei 1:50000. Kaliumquecksilberjodid giebt bei 0,05 Milligr. (1:10000) nur noch schwache Reaction. Das Krystallinischwerden des Niederschlages konnte selbst bei 0,1 Milligr. nicht mehr bemerkt werden. Kaliumwismuthjodid fällt 0,01 Milligr. (1:50000) nur schwach. Kaliumkadmiumjodid fällte 0,5 Milligr. (1:1000), doch war auch hier Umwandlung in Krystalle später nicht zu erkennen. Kaliumzinkjodid wirkt bei 0,5 Milligr. (1:1000) noch stark, bei 0,1 Milligr. (1:5000) nur schwach. Die Blaufärbung des Niederschlages trat bald deutlich hervor. Ich stimme darin vollkommen mit Stein<sup>1)</sup> überein, dass es sich hier um secundäre Zersetzung des Niederschlages und um Wirkung des freigewordenen Jods handelt. Auch Winkler<sup>2)</sup> und Pelletier<sup>3)</sup> hatten ja schon längst dargethan, dass geringe Mengen freien Jods Narcein blau färben. Die Blaufärbung mit Jodwasser kann noch mit 0,01 Milligr. deutlich erlangt werden, wenn man das auf dem Ubrgläschen ausgetrocknete Alkaloid mit dem Reagens bestreicht. Setzt man zu einer schwefelsauren oder rein wässrigen Lösung des Narceins concentrirtere Jodlösung, so gewinnt man bekanntlich auch bei diesem Alkaloiden braunen Niederschlag. 0,01 Milligr. (1:50000) gaben ihn noch erkennbar. Bei 0,05 Milligr. (1:10000) konnte man die spätere Umlagerung zu krystallinischem Jodnarcein noch darthun. Goldchlorid wirkte noch bei 0,1 Milligr. (1:5000), Quecksilberchlorid und

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chem. Bd. 106, p. 310.

<sup>2)</sup> Buchner's Rep. f. Pharm. Bd. 59, p. 1.

<sup>3)</sup> Annal. de Chim. et de Phys. Th. 50, p. 252 u. 262.

Palladiumchlorür bei 0,5 Milligr. (1:100) nicht mehr. Platinchlorid, Gerbsäure, Kaliumbichromat fällen 1 Milligr. (1:500) noch nicht, Kaliumeiseneyanür, Rhodankalium auch 2 Milligr. (1:250) nicht.

Conc. Schwefelsäure löste 0,1 Milligr. zu graubrauner Solution, die nach 24<sup>h</sup> blutroth geworden war. Bei 0,01 Milligr. war die Reaction schwach, aber erkennbar. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verhält sich Narcein wie Narcotin. Erwärmt man mit conc. Schwefelsäure und setzt dann alkoh. Kalilösung hinzu, so wird Narcein braun, hellroth und mit mehr Kalilösung schmutzigweiss. Mit Schwefelsäure und salpetrigsaurem Natron wird Narcein braungrün, hellblau, violett bis blutroth. Fröhde's Reagens löst grünbraun, dann grün und später tritt die blutrothe Färbung wie bei der Schwefelsäure ein. Erwärmt man mit Fr. Reag., so beobachtet man kirschrothe Färbung schon nach einigen Minuten. Hat man etwas grössere Mengen von Narcein, so sieht man allmählig mit Fröhde's Reagens — namentlich wenn dieses reichlicher molybdänsaures Natron enthält (auf 1 CC. 2—3 Ctrg.) — eine grünbraune, dann grüne, rothe und endlich rein blau werdende Solution entstehen. Dasselbe findet in Gemischen des Narceins und Morphins statt, die im ersten Augenblicke ganz deutlich die Morphinreaction darbieten. Vanadinschwefelsäure löst, wie schon früher gesagt wurde, braun, dann violett und später rothorange. Erwärmt man Narcein mit verd. Natronlauge im Wasserbade, so tritt rothviolette bis kirschrothe Färbung ein (Plugge). Salpetersäure oder Nitrite bewirken nach dem Erkalten dann blauviolette Streifen (bei 0.000015 Grm.). Unreines Aconitin und Andromedotoxin sollen ähnlich reagiren. Schwefelsäure und Phenol geben mit Narcein Rothfärbung, doch ist diese Reaction nur bei reichlicheren Mengen des Alkaloides brauchbar (vergl. auch §. 328 unter Elaterin). Merkwürdig ist, dass ich in Gemischen von Narcein und Morphin die Blaufärbung durch Jodwasser nicht, oder doch (beim Ueberwiegen des Narceins) nicht sehr deutlich erhalten konnte. Als ich dergleichen Gemische von Narcein und Morphin in saurem Wasser löste und mit Kaliumzinkjodid fällte, konnte ich an dem Niederschlage gleichfalls keine Blaufärbung wahrnehmen.

Chlorwasser und dann Ammoniak bewirken beim Narcein tiefblutrothe Färbung.

In Gemischen von Kodein mit Narcein bis 1:10 herrscht bei Anwendung von Fröhde's Reagens die Reaction des letzteren vor, und auch noch in Gemengen 10:1 die Narcein-Jodwasserreaction. Thebain und Narcein, bis 1:10 gemischt, geben die Schwefelsäurereaction des ersteren, aber selbst 10:1 die Jodwasserreaction des letzteren. Narcein und reines Papaverin 1:1 bis 10:1 verhalten sich gegen Fröhde's Reagens wie Papaverin, aber noch 1:10 gegen Jodwasser wie Narcein. In Mischungen des Narceins mit unreinem Papaverin 1:1 bis 10:1 wirkte Schwefelsäure wie gegen Narcein, während ihr Verhalten gegen Jodwasser wie bei Gemengen des Narceins mit reinem Papaverin beobachtet wurde.

§. 245. Wir haben für das Narcein noch auf die Frage einzugehen, wie dasselbe vom Berberin und Curarin getrennt werden könne. Eine solche Trennung könnte allenfalls mit Hilfe der Fällbarkeit dieser beiden letztgenannten Alkaloide durch Quecksilberchlorid versucht werden. In verdünnten Lösungen von Narcein bringt dieses Reagens keinen Niederschlag hervor. Die qualitative Unterscheidung dieser drei Alkaloide bietet keine Schwierigkeiten, da für Berberin seine Farbe, für Curarin die Reaction gegen Schwefelsäure und chromsaures Kali charakteristisch sind.

Ich habe mich bemüht, aus Gemengen kleiner Quantitäten Narkotins (0,025 Grm.), Kodeins (0,025 Grm.), Narceins (0,025 Grm.) und Morphins (0,0187 Grm.) nach successivem Ausschütteln die Reactionen der einzelnen Alkaloide zu gewinnen. Die ammoniakalische, wässrige Lösung wurde zuerst mit Benzin behandelt (Rückstand der Ausschüttelung 0,0382 Grm.) und die Trennung des Narkotins und Kodeins, wie früher beschrieben, ausgeführt. Die dann folgenden Amylalkohol-ausschüttelungen lieferten 0,0301 Grm. Rückstand, der durch Jodwasser nicht blau wurde, mit Fröhde's Reagens anfangs schöne Morphin-, aber später auch Narceinreaction ergab. Dann folgten zwei Chloroformausschüttelungen. In dem Rückstande beider trat gleichfalls mit Fröhde's Reagens noch Morphinreaction ein, aber später sehr schön die des Narceins. Nur der Rückstand der zweiten Chloroformausschüttelung wurde mit Jodwasser bläulich.

Bei einem andern Versuche, bei dem ich 0,025 Grm. Morphin und 0,025 Grm. Narcein in alkalischer Wasserlösung zuerst zweimal mit Chloroform und dann mit Amylalkohol ausschüttelte, hatte das Chloroform 0,008 Grm. aufgenommen, die aber auch schon neben Reactionen des Narceins die des Morphins zeigten. Die grössere Menge des letzteren, allerdings in Gemeinschaft mit Narcein, war erst in den Amylalkohol übergewandert.

§. 246. Schliesslich muss ich hier noch darauf hinweisen, dass es Hesse gelungen ist, in allen Theilen der *Papaver Rhoeas* L. ein Alkaloid aufzufinden, welches er Rhoeadin nennt und dessen Vorhandensein er auch im *Papaver somniferum* L., namentlich in den unreifen Früchten desselben, und im Opium dargethan hat. Es ist charakterisirt durch sein Verhalten gegen Mineralsäuren. Beim Erwärmen mit selbst verdünnten wässrigen Lösungen dieser Säuren wird Rhoeadin gespalten und man erhält eine intensiv blutrothe Färbung, die noch bis zu  $\frac{1}{50000}$  Verdünnung sichtbar bleibt (conf. p. 229).

Rhoeadin ist in Aether, Benzin, Chloroform, Alkohol fast unlöslich, ebenso in Wasser; verdünnte Essigsäure löst und zersetzt es. Die Lösung, mit Ammoniak übersättigt, mit Aether geschüttelt, giebt das Rhoeadin an diesen ab. (Das Alkaloid scheint im amorphen Zustande also leichter löslich in Aether zu sein. Unterschied von Veratrin siehe §. 222.) Jodkalium-Jodquecksilber, Platinchlorid und Goldchlorid präcipitiren es.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Cfr. *Annal. d. Ch. und Ph.* 140, p. 145, auch *Suppl.* 4, p. 50 und die späteren Arbeiten Hesse's.

§. 247. Will man den Beweis liefern, dass eine Vergiftung gerade durch Opium geschehen sei, so suche man noch die Mekonsäure und das Mekonin zu isoliren. (Vergl. §. 593.) Eine Lösung von Mekonin, welche ich untersuchte, gab nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure an Petroleumäther etwas ab, welches aber erst bei Anwendung grösserer Quantitäten durch Schwefelsäure nach Art des Mekonins verändert wurde. Ich vermute, dass es sich hier um ein Gemenge irgend einer Verunreinigung des Mekonins mit Spuren dieses letzteren handelte. Benzin entnahm der sauren Wasserlösung reichlich Mekonin, welches es in farblosen Krystallen hinterliess. Diese lösen sich in kalter conc. Schwefelsäure grünlich, welche Färbung innerhalb 24—48<sup>h</sup> in ziemlich reines Roth übergeht. Erwärmt man die grünliche oder nach dem Aufbewahren rothe Schwefelsäurelösung vorsichtig, so wird sie schön smaragdgrün, dann blau, violett und endlich wieder roth. Auch Chloroform und Amylalkohol entziehen der sauren Lösung das Mekonin; doch rathe ich, wenn man gute Reactionen haben will, Benzin zum Ausschütteln der sauren Wasserlösung zu benutzen, da dieses am reinsten abcheiden lässt.

Ich würde also, um das Gesagte nochmals kurz zu recapituliren, wenn ich eine Opiumvergiftung constatiren sollte:

1) die gehörig vorbereitete saure wässrige Flüssigkeit zweimal mit Benzin ausschütteln, um im Verdunstungsrückstande dieser Ausschüttelungen auf Mekonin zu untersuchen;

2) dieselbe einmal mit Amylalkohol behandeln und im Rückstande des mit wenig Wasser gewaschenen Amylalkoholauszuges auf Mekonsäure prüfen;

3) die saure wässrige Flüssigkeit, um den Rest des Amylalkohols zu beseitigen, mit Petroleumäther schütteln;

4) die ammoniakalisch gemachte wässrige Flüssigkeit mit Benzin 2—3mal behandeln, um in dieser Ausschüttelung auf Kodein und Narkotin, eventuell auf Thebain zu untersuchen;

5) sie mit Chloroform behandeln, um auf Narcein und Morphin zu reagiren;

6) mit Amylalkohol aus ihr den Rest des Morphins und Narceins fortnehmen. Ich habe (vgl. „Beitr. zur gerichtl. Chemie“ p. 167) in dieser Art das Opiumextract und die verschiedenen Opiumtincturen untersucht und dabei die Reactionen des Mekonins, Narceins, Kodeins, Narkotins, Thebains und Morphins erlangt. Aus der Tinctura opii benzoica lieferte mir die saure Ausschüttelung mit Petroleumäther auch den Camphor und das Anisöl. Im Aqua opii liess sich ein wie Morphin reagirendes Alkaloid nachweisen.

§. 248. Vergiftungen mit Mohnköpfen, namentlich mit einer Abkochung derselben, gehören nicht zu den Seltenheiten.<sup>1)</sup> Den Morphingehalt der Mohnköpfe, der kurz vor der Samenreife am be-

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Winkler und Buchner im N. Rep. f. Pharm. Bd. 16, p. 35 und 38.

deutendsten, der aber in verschiedenen Sorten zu wechseln, in einzelnen sehr gering zu sein scheint, hat Winkler<sup>1)</sup> dargethan. Ausserdem hat Letzterer einen Gehalt an Narkotin, Kodein und Narcein beobachtet und Hesse, wie gesagt, Rhocadin darin nachgewiesen. Ich habe verschiedene Arten von Mohnköpfen, wie sie hier in Apotheken vorkommen, nach der in §. 161 besprochenen Methode untersucht und stets auch die Reactionen des Thebains und Kodeins, meistens auch des Narceins erhalten. Als ich zwei Sorten Mohnkapseln nur mit Wasser extrahirte, also Bedingungen, wie sie bei Darstellung eines Mohnaufgusses eingehalten werden, erfüllte, wurden gleiche Resultate gewonnen, nur war der Gehalt an Morphin in diesen Auszügen gering.<sup>2)</sup>

§. 249. Für die quantitative Bestimmung des Morphins kann ebenfalls die Mayer'sche Methode in Anwendung kommen, jedoch gelten für die Ausführung, was Concentration der Lösungen anbetrifft, die bereits beim Atropin beschriebenen Vorsichtsmassregeln. Den Wirkungswerth eines CC. der Mayer'schen Lösung fand Kubly = 0,01886 Grm. trocknen Morphins (Mayer giebt 0,02 Grm. an). Kurz bevor das Ende der Reaction erreicht ist, bringt jeder in die Flüssig-

<sup>1)</sup> Buchner's Rep. 2. Reihe. Bd. 9, p. 1. Vergl. ferner ibid. 1. Reihe. Bd. 39 u. 2. Reihe. Bd. 1, 3 und 7; ferner Meurin N. Rep. f. Pharm., Bd. 2, p. 462.

<sup>2)</sup> Ich möchte hier noch ein paar Worte über zwei andere Substanzen einschleichen, die ebenfalls als Betäubungsmittel benutzt werden, ich meine das Lactucarium (den eingetrockneten Milchsaff der *Lactuca virosa* und *sativa* L.) und den indischen Hanf mit den aus ihm angefertigten Präparaten (Haschisch, Gunjah etc.). Die Untersuchungen über die wirksamen Stoffe dieser Substanzen scheinen mir noch nicht abgeschlossen zu sein und ich will hier auch nur die Frage ins Auge fassen, ob bei einer gerichtlichen Untersuchung sie zu Verwechselungen mit Alkaloiden überhaupt und speciell mit Opiumalkaloiden verleiten können. Herr G. P. Masing hat auf meine Veranlassung übernommen, *Herba Lactucae virosae* und gutes Lactucarium, *Herba cannabis indicae* und ein in Alexandria gekauftes Haschisch in der in §. 161 beschriebenen Weise zu untersuchen; er konnte aus den sauren Auszügen mit Petroleumäther, Benzol, Amylalkohol und Chloroform aus keiner der 4 Substanzen etwas Alkaloidisches gewinnen. *Cannabis indica* und Haschisch gaben nur aus der alkalischen Lösung an Amylalkohol geringe Spuren einer Substanz ab, die aus wässriger Lösung durch Kaliumwismuthjodid gefällt und von Fröde'schem Reagens sehr vorübergehend violettroth gefärbt wurde. Mit Morphin wird diese Substanz kaum verwechselt werden können, da sie die übrigen Reactionen (Husemann's) nicht giebt. Später beschrieb Frommüller das Tannat eines Alkaloides Cannabin (*Med. chir. Rundschau*, Jg. 23, p. 737). Von einem alkaloidischen Tetano-Cannabin sprach Hay, *Pharm. Journ. and Trans.*, No. 675 u. 998 (1883). Auch von einem stickstofffreien „Cannabinon“ ist die Rede gewesen. *Herba lactucae* gab ebenfalls nur aus alkalischer Lösung und nur an Amylalkohol etwas ab, welches durch Kaliumwismuthjodid fällbar war, aber durch Fröde's Reagens nicht gefärbt wurde. Aus dem Lactucariumauszuge war auch, nachdem er alkalisch gemacht war, durch die 4 Flüssigkeiten nichts Verdächtigtes auszusütteln.

Endlich noch einige Bemerkungen über das als Brechmittel angewendete Apomorphin. Indem ich in Betreff der Wirkungen desselben auf die Originalarbeiten verweise, gehe ich hier nur auf diejenigen Thatsachen ein, welche beim Nachweis des Apomorphins in Körpertheilen verwerthet werden können. Apomorphin kann aus schwefelsaurer Lösung durch Petroleumäther, Benzol, Chloro-

keit gelangende Tropfen der Quecksilberlösung einen gallertartig zusammenballenden Niederschlag hervor, welcher sich fest an die Wänden des Gefäßes anlegt. Sobald die Sättigung vollendet ist, lässt der nächste in die Flüssigkeit fallende Tropfen diese Erscheinung nicht mehr erkennen. Sollten Zweifel darüber bleiben, ob das Ende der Reaction eingetreten, so kann man eine Probe der Flüssigkeit abfiltriren und versuchen, ob durch Zusatz neuer Mengen des Reagens noch ein Niederschlag erfolgt. Vergl. übrigens meine Werthbestimmung starkwirkender Drogen.

Der Ausfall einer quantitativen Bestimmung des Narkotins mittelst des Mayer'schen Reagens ist minder abhängig von der Concentration. In Lösungen von 1:200 und 1:350 erhielt Kubly gleiche Resultate; bei stärker verdünnten ist das Ende der Reaction nicht mehr recht genau zu erkennen. Es empfiehlt sich die Mayer'sche Lösung zu diesen Versuche mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen, so dass 1 CC. 0,01065 Grm. entspräche (1 CC. der unverdünnten Lösung entspricht nach Fricker und Mayer's Erfahrungen 0,0213 Grm. trocknen Narkotins. Die Einzelheiten des Versuches sind in meiner „Werthbestimmung“ beschrieben. Sind Morphin und Narkotin gemeinsam vorhanden, so entspricht die Zahl der verbrauchten CC. des Reagens der Summe von CC., welche die beiden vorhandenen Alkaloide erlangen würden, falls jedes einzeln anwesend wäre. (Vgl. auch §. 235 Anm.)

#### Die Schöllkrautalkaloide: Sanguinarin und Chelidonium.

§. 250. Die medicinischen und toxischen Wirkungen des Chelidonium majus und seiner pharm. Präparate wurden bisher vorzugsweise auf das Sanguinarin zurückgeführt. Das Chelidonium, welches letzteres in der Pflanze begleitet, gilt für wirkungslos oder schwach

form nicht, oder doch durch letzteres nur spurweise ausgeschüttelt werden. Macht man die wässrige Lösung ammoniakalisch, so wird sie unter Trübung schmutzig violett. Beim Anschütteln wird dann an Petroleumäther geringe Menge des Zersetzungsproduktes zu röthlicher, an Benzin und Chloroform mehr davon zu schön himbeerrother Lösung abgegeben.

Dass das Apomorphin sehr unbeständig ist, ist bekannt. Seine ursprünglich farblosen Lösungen nehmen nach kurzer Zeit eine grüne Farbe an. Wirksam sollen nach Quehl solche grüne Solutionen noch sein. In Apomorphinlösungen rufen nach Quehl Jodjodkalium blutrothe, Zinnchlorür, Zinkacetat, Rhodankalium weiss, Pikrinsäure gelbe Niederschläge hervor, welche sich sämmtlich in der Wärme wieder lösen. Goldchlorid giebt purpurrothen, Gerbsäure gelbgrünlichen, Ferrocyanium rothgelben, in der Hitze lauchgrünen, Ferricyanum weissen, bald violett-schwarz werdenden Niederschlag. Die letzteren sind sämmtlich in der Wärme nicht löslich. Ausserdem wissen wir durch Matthiesen und Wright, dass Apomorphin durch Eisenchlorid dunkel amethystfarben, durch Salpetersäure blutroth, durch Schwefelsäure und Kaliumbichromat braun gefärbt wird, dass es durch Alkalilaugen und Kalkwasser etc. anfangs farblos gefällt wird, sich aber in Berührung mit denselben grünt oder schwärzt und dass Kaliumbichromat es orange-gelb, Jodkalium weiss, später grün werdend, Platinchlorid gelb und Quecksilberchlorid weiss fallen, z. Th. aus sehr verdünnten Lösungen.

wirkend. Bei Vergiftungen mit Schöllkraut oder seinen Präparaten müssen trotzdem beide berücksichtigt werden. — Da über Vertheilung und Schicksale dieser Alkaloide im Körper bisher nichts bekannt war, so veranlasste ich Herrn A. von Kügelgen<sup>1)</sup> zur Anstellung der erforderlichen Versuche.

Dieselben ergaben, dass Sanguinarin, welches bei Katzen in Gaben von 0,2 Grm. (per os) Erbrechen bewirkt, aber selbst in Gaben von 0,5 Grm. dieselben noch nicht tödtet, innerhalb der ersten fünf Stunden noch nicht völlig vom Magen aus resorbirt wurde, dass es aber auch nach Subcutananwendung im Magen, Ileum, Jejunum und Dickdarm nachweisbar, also aus dem Blute in den Magendarmtractus abgeschieden wurde. Blut, Leber, Galle, Milz, Nieren gestatteten den Nachweis, im Harn war es auch beim Menschen nach Gaben von 0,05 Grm. nachweisbar. Es scheint ziemlich bald in demselben aufzutreten.

Chelidonin, bei Katzen zu 0,2—0,3 Grm. verwandt, fand sich nach 3—6 Stunden noch reichlich im Mageninhalte, doch auch schon im Jejunum und den tieferliegenden Theilen des Darmes. Schwache Reactionen für Chelidonin gaben auch die Präparate aus Blut, Leber, Nieren, Milz (auch nach subcutaner Anwendung). Durch den Harn scheint nur wenig Chelidonin ausgeschieden zu werden.

In Mischungen mit Blut, Speisebrei, Harn liessen sich innerhalb der ersten zehn Wochen Sanguinarin und Chelidonin noch nachweisen. Aus Mischungen und Organen kann man nach meiner Methode Chelidonin durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Chloroform, in das nur Spuren von Sanguinarin übergehen, gewinnen; Sanguinarin kann dann aus ammoniakalischer Lösung durch Benzin oder Chloroform isolirt werden.

Ueber die Reactionen der beiden Alkaloide ermittelte Herr v. Kügelgen, dass Sanguinarin sich in conc. Schwefelsäure blassblauviolett, später grün werdend, löst (0,02 Milligr. schwach); mit Fröhde's Reagens löst es sich röthlichviolett, ähnlich Morphin, später grün werdend (0,02 Milligr.), mit Vanadinschwefelsäure blauviolett, später fast schwarz werdend (0,02 Milligr.).

In einem Tropfen schwefelsäurehaltigen Wassers gelöst, werden 0,02 Milligr. durch Jodjodkalium, Brombromkalium, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Tannin gefällt; mit Pikrinsäure, Kaliumcadmiumjodid und Goldchlorid geben sie Trübungen. 0,04 Milligr. bis 0,05 Milligr. geben mit Platinchlorid, Rhodankalium, Quecksilberchlorid Trübungen.

Chelidonin löst sich in conc. Schwefelsäure anfangs blassgrün, dann braun und violettbraun werdend (0,5 Milligr. doch nur bei reinem Alkaloid gut verwertbar), in Fröhde's Reagens wird es mit grüner, dann blaugrüner, blauer, endlich schwarzgrüner Farbe auf-

<sup>1)</sup> „Beitr. zur forens. Chemie des Sanguinarins und Chelidonins“. Diss. Dorpat 1884. Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1884.

genommen (0,5 Milligr. — äusserste Grenze 0,02 Milligr.). Mit Selen-säure durchfeuchtet und dann mit conc. Schwefelsäure übergossen, wird Chelidonin grün, blau und dann wieder grünbraun (Empfindlichk. wie bei Fröhde's Reagens). Schwefelsäure und Bichromat oder Salpeter färben grün und blau, Vanadinschwefelsäure smaragdgrün und königsblau (die Reaction wurde mitunter auch bei Ausschüttelungen aus chelidoninfreiem Harn oder Blut gesehen). Schwefelsäure und Zucker geben rosaviolette Färbung (0,02 Milligr.).

Unter den beim Sanguinarin angegebenen Bedingungen wurden mit 0,02 Milligr. Chelidonin bei Anwendung von Jodjodkalium, Brombromkalium, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilber-, Kaliumkadmium-, Kaliumwismuthjodid, Goldchlorid, Tannin, Platinchlorid Niederschläge oder Trübungen beobachtet; mit 0,04 Milligr. bei Rhodankalium, Quecksilberchlorid, aber nicht bei Ferrocyankalium.

**Die sogenannten flüchtigen Alkaloide: Nicotin, Coniin, Lobelin, Spartein, ferner Anilin, Chinolin etc.**

§. 251. Coniin und Nicotin und die obengenannten Alkaloide sind früher schon als solche bezeichnet worden, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, z. Th. mit intensivem Geruch ausgestattet und die leichter flüchtig sind, wie die bisher abgehandelten Pflanzenbasen. Nicotin macht den wirksamen Bestandtheil des Tabaks<sup>1)</sup> (*Nicotiana Tabacum* L., *rustica* L., *macrophylla* Spreng. etc.) aus, es findet sich in den aus diesen dargestellten Präparaten und (neben anderen flüchtigen Amidin) im Tabaksrauche u. s. w. Coniin bildet den vorzugsweise wirksamen Stoff des Schierlings, des *Conium maculatum* L. Letzterer führt es sowohl in den Stengeln und Blättern (frisch = 0,02—0,05<sup>0</sup>/<sub>100</sub>), wie namentlich auch in den Früchten (0,70<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, in unreif gesammelten noch mehr.<sup>2)</sup> Bei der vielfachen An-

<sup>1)</sup> Den Gehalt der verschiedenen Tabakssorten an Nicotin findet man zu 1,5—7<sup>0</sup>/<sub>100</sub> angegeben. Bei der Gährung, beim Schwitzen etc. verringert sich der Gehalt bedeutend.

<sup>2)</sup> Ueber die Wirkung des auch aus *Conium maculatum* dargestellten Conydrins und des Aethylconiins ist bekannt, dass sie qualitativ wie die des Coniins und Methylconiins aber schwächer als diese ist. Vergl. Beitr. z. gerichtl. Chem., p. 13. Das Methylconiin wirkt qualitativ und quantitativ dem Coniin fast gleich. Es hatte für uns dadurch an Interesse gewonnen, dass Siewert es im Samen des *Lupinus luteus* aufgefunden zu haben glaubte. (Vergl. auch Beyer in den Landw. Vers. Stat. Bd. 14 (1871) und im Arch. f. Pharm. Bd. 1 (3 R.), p. 40 (1872). Neuere Untersuchungen haben nun allerdings dargethan, dass eines der in *Lupinus* vorkommenden Alkaloide gleiche Zusammensetzung mit dem Coniin besitzt, aber ebensowenig wie das von Schiff synthetisch dargestellte Paraconiin die Wirkungen desselben theilt. Neben dieser Lupinidin genannten, Base hat Baumert im *Lup. luteus* noch deren Hydrat und das feste Lupinin aufgefunden (Annal. d. Ch. u. Ph. B. 224, p. 321, 1884). Letzterer Name ist aber von Schulze und Barbieri (Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 11, p. 2200, 1878) einem stickstofffreien Glycoside aus *Lupinus* beigelegt. Denjenigen Bestandtheil der Lupine, welcher bei Schafen die sog. Lupinose veranlasst (vergl. Kühne, Ber. des landwirths. Instit. der Univ. Halle Jg. 1880, H. 2), nennt

wendung, die der Tabak in Form von Rauch- oder Schnupftabak erfährt, hat man zu erwarten, dass bei gerichtlich chemischen Untersuchungen das Nicotin hie und da auftreten könne, und es ist in der That nachgewiesen worden, dass das namentlich durch Tabaksrauch dem Körper zugeführte Nicotin und die aus dem Tabak hervorgehenden flüchtigen Basen (Pyridin etc.) im Körper theilweise resorbirt werden. Auch absichtliche und zufällige Vergiftungen mit Tabak, namentlich aber solche mit der Tabakssauce der Pfeifen, sind häufiger beobachtet worden.<sup>1)</sup> Das Coniin hat mitunter zu zufälligen Vergiftungen Anlass geboten, indem das Kraut des Schierlings mit Petersilie u. dergl. verwechselt wurde.

§. 252. Ueber die Wirkungen beider Alkaloide kann hier Folgendes gesagt werden. Der Tod scheint beim Nicotin durch eine Lähmung des Gehirns und der Athemmuskeln herbeigeführt zu werden<sup>2)</sup>, beim Coniin scheint namentlich eine Lähmung der peripherischen Nerven stattzufinden, während das Herz noch lange nach dem Tode pulsirt. Bei Vergiftungen mit Nicotin hat man mitunter die Magen- und Darmwandungen entzündet gesehen. In einzelnen Fällen behauptet man, den Geruch des Alkaloides bei der Section bemerkt zu haben, in anderen ist er nicht beobachtet.<sup>3)</sup> Ich habe bei Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Zalewski und Adelheim ausgeführt habe, das Coniin im Blute, den blutreichen Organen und auch im Harn dargethan. Im Magen liess es sich noch ziemlich lange nach der Einführung per os, im Darne meist nur spurweise auffinden. In den Lungen war es vorhanden und durch diese scheint es zum Theil ausgeschieden zu werden.<sup>4)</sup> Wright behauptet, dass durch

Arnold Lupinotoxin (Ber. d. d. chem. Ges., B. 16, p. 461, 1883). Im Samen von *Lupinus albus* soll nach Campani und Betelli ein flüchtiges Alkaloid, welches bei Fröschen giftig wirkt, vorkommen (Gaz. chim., T. 11, p. 240). In dem Wasserschieferling, *Cicuta virosa*, findet sich kein Coniin. Die Vergiftungen, die namentlich mit der für Sellerie gehaltenen Wurzel dieser Pflanze nicht selten beobachtet sind, müssen auf das Cicutin zurückgeführt werden. Der Chemiker ist bei einer solchen Vergiftung vorläufig nicht im Stande, das Gift zu constatiren. Vergl. Pincus im N. Rep. f. Pharm. Bd. 20, p. 194 u. Wikszemski, Jahresb. f. Pharm. Jg. 1875, p. 493. desgl. Trojanowski ib. p. 495.

<sup>1)</sup> Ueber eine Vergiftung nach äusserlicher Application von Tabaksblättern vide Oestr. Ztschr. f. Pharm. J. 2, p. 448. — Vorkommen von Nicotin in Lunge und Leber eines Schnupfers, v. Morin. Gaz. hebdom. 1861, p. 52. Chronische Nicotinvergiftung v. Schotten im Arch. f. path. Anatom. Bd. 44, p. 172; Vohl und Eulenberg im Arch. f. Pharm. Bd. 197, p. 130; Heubel im Centrbl. f. med. Wissensch. Jahrg. 1872, Nr. 41 u. Beitr. f. gerichtl. Chem., p. 18.

<sup>2)</sup> Vergl. übrigens Traube im Medic. Centr.-Blatt. Leipzig 1863, p. 103, sowie Nasse's Beitr. zur Physiologie der Darmbewegung. Leipzig 1866. ferner Truhart, „Ein Beitr. zur Nicotinwirkung“. Diss. Dorpat 1869 u. Krockner, „Ueber die Wirkungen des Nicotins“. Diss. Berlin 1868.

<sup>3)</sup> Ueber Veränderungen, die bei Nicotin- und Coniinvergiftungen von Jacobowitsch an Hirn und Rückenmark beobachtet worden sind, vergleiche dessen „Mittheilungen über die feinere Structur des Gehirns- und Rückenmarks“, 1857, p. 44, sowie Guttman in der Klin. Wochenschr. f. 1866.

<sup>4)</sup> „Beitr. z. gerichtl. Chem.“, p. 1 u. Zalewski, „Untersuchungen über das Coniin“. Dissert. Dorpat 1869.

Nicotin die Mischung des Blutes alterirt werde. In den Contentis von Magen und Darm damit vergifteter Thiere hat man Nicotin mehrmals nachgewiesen. Ebenso hat Taylor (ich nicht) es in der Zunge solcher Thiere und (was ich bestätige) im Blute darthun können. In der Leber, im Herzen und in der Lunge fand ich das Gift ebenfalls.

§. 253. Für beide Alkaloide ist die grosse Neigung beachtenswerth, sich an der Luft, in der Hitze, unter Einfluss starker Säuren und Alkalien mehr oder minder vollständig zu zersetzen. Bei Versuchen, sie abzuschneiden, muss hierauf, ebenso wie auf die schon erwähnte Neigung, sich zu verflüchtigen, besonders Rücksicht genommen werden. Dass die unveränderten Stas'sche und Erdmann-Uslar'sche Methoden hier nicht gut anzuwenden sind, habe ich schon oben angedeutet. Das Bedenken, Alkaloid könne beim Verdunsten des Benzins eingeblüht werden, hielt mich auch ab, die Benutzung der für das Strychnin und andere Alkaloide gegebenen Abscheidungsmethode ohne Weiteres zu empfehlen. Allerdings ist der Siedepunkt des Benzins weit niedriger als der des Amylalkohols, indessen wird doch auch mit dieser Flüssigkeit ein Theil des Alkaloides verdunsten. Eher könnte schon mittelst Chloroform die Untersuchung angestellt werden. Alle diese Flüssigkeiten entziehen das Alkaloid nur der alkalischen wässrigen Lösung, nicht der sauren. Gute Resultate habe ich erzielt, als ich zuerst mit Amylalkohol ausschüttelte, dieser Flüssigkeit durch saures Wasser das Alkaloid wieder entzog und dann in Aether überführte. Auch Reichardt hat eine analoge Modification des Erdmann-Uslar'schen Verfahrens für Coniin als brauchbar erkannt.<sup>1)</sup> Ebenso hat mir eine Modification der Abscheidungsmethode mit Benzin, bei der das Alkaloid zuletzt in Aether übergeführt wurde, gute Resultate gegeben. Der beste Weg, den ich zum Aufsuchen der sogenannten flüchtigen Alkaloide empfehlen kann, ist aber der, nach zuvoriger Reinigung des sauren Auszuges mit Benzin, das Alkaloid aus ammoniakalischer Flüssigkeit durch möglichst leichtsiedenden und fast geruchlosen Petroleumäther fortzunehmen. Die Verdunstung des letzteren wird auf einem mit ätherischer Salzsäure benetzten Uherschlächen bei einer Temperatur nicht über 30° vorgenommen. Ueber die Unterscheidung der Rückstände siehe §. 161 VII. Sind irgendwie bedeutendere Mengen des Alkaloides vorhanden, so erkennt man dessen Geruch schon am abgehobenen Petroleumäther. Dann kann man auch hoffen, beim Verdunsten desselben ohne Salzsäure einen Rückstand von Alkaloid zu erlangen. Kleinere Quantitäten des letzteren würden so verloren werden. 0,02 Grm. Alkaloid sind aus 100—200 Cc. Mischung noch leicht wieder abzuschneiden.

Hat man concentrirtere Lösungen in Petroläther, so bewirkt ätherische Salzsäure in denselben Trübungen. Beim Nicotin setzen

<sup>1)</sup> Reichardt hatte Gelegenheit, seine Modification bei Untersuchung des Mageninhaltes von Schweinen zu erproben, die in Folge des Genusses von Schierlingskraut gestorben waren.

sich die Niederschläge allmählig harzig amorph beim Coniin meistens krystallinisch ab.

Für die Abscheidung des Nicotins und Coniins hat man auch eine Methode vorgeschlagen, die auf Destillation der Gemenge beruht, in denen man das flüchtige Alkaloid vermuthet. Die zu untersuchende Substanz wird mit Wasser zum dünnen Brei angerührt, mit Kalilauge zur stark alkalischen Reaction versetzt und aus einer Glasretorte mit vorgelegtem Kühlapparate destillirt. Das sich condensirende Destillat wird den Geruch des Alkaloides zeigen, beim Schütteln mit Aether dasselbe an diesen abgeben. Bei den Vorproben habe ich auf diese Abscheidungsmethode bereits Rücksicht genommen, die ich für den vorliegenden Zweck empfehlen will. Hat man aber erst die begründete Vermuthung gewonnen, dass eines dieser Alkaloide vorhanden, so gebe ich den oben erwähnten Abscheidungsmethoden den Vorzug.

Beim Verdunsten der Lösungen in Aether, Petroleumäther, Chloroform oder Benzin hinterbleibt Nicotin oder Coniin in Form einer öligen Substanz, die namentlich, wenn man etwas erwärmt (die Wärme der Handfläche reicht dazu aus), den charakteristischen Geruch des Alkaloides zeigt.

Für die weitere Erkennung der flüchtigen Alkaloide können folgende Eigenschaften wichtig werden.

§. 254. Das Nicotin ist eine farblos ölige Flüssigkeit von 1,048 sp. Gew. Siedepunkt bei 240° C. Mit Wasser- und Amylalkoholdämpfen verflüchtigt es sich in beträchtlicher Menge. Es reagirt stark alkalisch, dreht die Polarisationsebene stark nach Links. Es riecht nach Tabak, schmeckt scharf ätzend. Aus der Luft nimmt es Wasser auf, löst sich in Wasser scheinbar in jedem Verhältnisse, wird durch Aetzkali aus solcher Lösung theilweise abgeschieden. Die wässrige Lösung wirkt in mancher Beziehung ähnlich der Aetzaumoniakflüssigkeit. Weingeist und Aether lösen ebenfalls in jedem Verhältnisse. Bei Destillation von Weingeist- und Aetherlösungen soll anfangs kein Nicotin mit übergehen. Die Lösungen der Salze lassen sich bei niederer Temperatur und einiger Vorsicht ohne grossen Verlust an Nicotin auf ein kleines Volum abdampfen, doch kann bei bedeutendem Ueberschusse von Säure eine Zersetzung des Nicotinsalzes stattfinden. Nicotin fällt manche Oxyhydrate der schweren Metalle. Salzsaures Nicotin ist leichter flüchtig, als die reine Base. Dieses Salz ist in Weingeist leicht, in Aether nicht löslich (die Löslichkeit in Alkohol gestattet Trennung vom Chlorammonium). Auch oxalsaures Nicotin ist in Alkohol löslich (oxalsaures Ammoniak nicht). Am Lichte färbt sich Nicotin bald gelb und braun, indem es dickflüssig wird, es hinterlässt dann beim Verdunsten braune harzige Substanzen, die in Petroleumäther nicht löslich sind.

Die Gruppenreagentien wirken folgendermassen:

saure Lösung	}	mit Kaliumwismuthjodid bei 1:40000 Verdünnung deutliche Trübung,
		" Phosphormolybdänsäure bei 1:40000 Verdünnung sehr schwache Trübung,
		" Pikrinsäure bei 1:5000 allmählig krystall. werdender Niederschlag, schwerlöslich in verd. Schwefelsäure,
neutrale Lösung	}	mit Kaliumquecksilberjodid bei 1:15000 Verdünnung Trübung,
		" Goldchlorid bei 1:10000 Verdünnung Trübung nach einigem Stehen,
		" Platinchlorid bei 1:5000 Verdünnung Trübung,
		" Gerbsäure bei 2:1000 " "
		" Quecksilberchlorid bei 1:1000 " "

Platinchlorid giebt, wie früher erwähnt, einen amorphen, weisslich-

gelben Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit wieder löst und beim Erkalten wieder abscheidet, und zwar jetzt gelb krystallinisch. Aus stark salzsaurer Nicotinlösung in viel Wasser scheidet sich anfangs kein Niederschlag ab, wohl aber nach einiger Zeit ein deutlich krystallinisches Sediment. Mit Kaliumplatinjodid giebt Nicotin in Wasserlösung braunen Niederschlag, der sich allmählig löst (Selmi); Coniin soll gelblichen Niederschlag liefern, der sich nicht löst. In essigsaurer Lösung soll Nicotin schwarzen, Coniin gelben Niederschlag geben. Trocknet man auf einer Glasplatte die Mischungen aus, so giebt Nicotin braune und granatrothe Krystallisation, Coniin nur gelben Rückstand mit einigen Krystallen des Jodkaliums.

Sonstige Reactionen:

1. Chlorgas färbt Nicotin blutroth oder braun, das Product ist in Alkohol löslich und scheidet sich aus dieser Lösung krystallinisch ab.

2. Cyangas färbt ebenfalls braun; das Product kann aus Weingeist nicht krystallinisch abgeschieden werden. Beiden Reactionen kann nur geringe Bedeutung beigelegt werden.

3. Platinchlorür fällt röthlichen, krystallinischen Niederschlag, der in der Wärme löslich ist, beim Erkalten dieser Lösung wiederkehrt.

4. Gallussäure fällt flockigen Niederschlag.

5. Ein Tropfen Nicotin, auf trockene Chromsäure gegossen, soll nach Kletzinsky sogleich verflümmen unter Entwicklung eines Geruches nach Tabakscamphor.

Von diesen Proben kann namentlich die gegen Platin- und Goldchlorid sehr wohl bei der Unterscheidung von Nicotin und Coniin verwerthet werden. An den Reactionen gegen Chlorgas, gegen Cyangas, gegen Chromsäure habe ich anzusetzen, dass sie zu viel Material erfordern. Diejenigen mit Platinchlorür und mit Gallussäure gaben schon in Solutionen von 1:100 kein befriedigendes Resultat. Die Salzsäureprobe habe ich nicht so beobachten können, wie sie beschrieben wird. Bei vorsichtigem Erwärmen von Nicotin mit Salzsäure von 1,12 spec. Gew. sah ich nur bräunliche oder rothbräunliche Färbung eintreten, dagegen beim Zumischen von Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. zu der zu starker Syrupdicke eingedampften und erkalteten salzsauren Lösung eine mehr oder minder deutlich violette Färbung, die allmählig in braunorange überging. Jedenfalls erforderte auch sie ziemlichen Aufwand an Material. Recht befriedigt bin ich dagegen von Roussin's Reaction. In einer Aetherlösung des Nicotins 1:100 entstand auf Zumischen eines gleichen Volums ätherischer Jodlösung schon in wenigen Minuten ein Niederschlag, dessen Krystalle halbzolllang waren. In einer Lösung 1:150 beobachtete ich anfangs eine Trübung, dann einen braunen amorphen Niederschlag, der nach etwa einer Stunde Anfänge von Krystallinität erkennen liess und in etwa 4 Stunden völlig zu langen Krystallnadeln umgelagert war. In einer Solution von 0,08 Grm. Nicotin in 40 Grm. Aether, also 1:500 verursachte Jod anfangs keinerlei Trübung, aber nach 4 Stunden war

auch hier ein krystallinisches Sediment gebildet, dessen einzelne Nadeln zolllang und darüber waren.

§. 255. **Coniin** ist ebenfalls eine wasserhelle Flüssigkeit. Das spec. Gew. ist zu 0,89 gefunden<sup>1)</sup>, der Siedepunkt bei 187,5°—189° (212°); jedoch verflüchtigt es sich schon unter 100° in beträchtlicher Menge. Auch mit Wasser destillirt es, wobei es aber theilweise zersetzt wird. Es riecht eigenthümlich (verdünnt an Mäuseharn erinnernd), schmeckt scharf, ähnlich dem Nicotin. Es verbrennt, entzündet, beim Luftzutritt. Bei Gegenwart von Wasser reagirt es alkalisch. Es absorhirt Wasserdampf, löst sich in Wasser viel schwieriger als Nicotin (in etwa 100 Theilen). Die Lösung wird beim Erwärmen trübe (Unterschied von Nicotin). Leicht löslich ist es in Weingeist; die concentrirte Lösung wird durch Wasser getrübt. Auch in Aether, Benzin, Amylalkohol, Chloroform, Petroleumäther ist es sehr leicht löslich, weniger leicht in Schwefelkohlenstoff. Coniin soll Eiweiss coaguliren (Nicotin und die festen Alkaloide nicht). Salzsäures Coniin ist durch das Verhalten seiner Krystalle gegen polarisirtes Licht, in dem sie das prachtvollste Farbenspiel zeigen, vom Chlorammonium zu unterscheiden. Es ist in Alkohol löslich. Auch das Oxalat des Coniins wird von Alkohol gelöst.

Das salzsaure Coniin muss sogleich untersucht werden, wenn seine Wasserlösung, welche nach Abdunsten des Petroleumäthers mit starker wässriger Salzsäure erhalten wurde, ausgetrocknet ist. Es bildet dann, bei etwa 180—250maliger Vergrößerung angesehen, nadel- oder säulenförmige Krystalle, die zu Drusen sternförmig zusammengelagert, oder balkengerüstähnlich in einander gewachsen, mitunter auch dendritisch, moos- oder schilffartig sind. Helwig hat<sup>2)</sup> diese Krystalle beobachtet, nicht aber Erhard, der statt ihrer ein Zersetzungsproduct abbildet. Liessen wir längere Zeit an der Luft stehen, so trat eine Umlagerung ein. Die Säulen wurden wie zerfetzt. Allmählig gingen aus ihnen neben amorphen gelblichen Massen Reihen von Krystallen hervor, die würfelförmig oder octaëdrisch oder tetraëdrisch, oft kreuz- oder dolchförmig waren, die auf das polarisirte Licht nicht wirkten und denen entsprachen, welche Erhard als dem salzsauren Coniin eigenthümlich abbildet.<sup>3)</sup> Ich glaube, dass sich hier als Zersetzungsproduct Chlorammonium oder doch die ihm isomorphe Chlorwasserstoffverbindung einer einfacher als das Coniin constituirten amidischen Substanz gebildet hat.

Besser ist es übrigens, wie ich früher angab, statt mit wässriger Salzsäure die Petrolätherauschüttelungen mit ätherischer Lösung von Chlorwasserstoff zu mengen und dann zu verdunsten. (Vergl. §. 261 und §. 195.)

Beim Verdunsten wässriger Coniinlösung mit Schwefelsäure bei 20—30° erhält man anfangs ebenfalls nadelförmige Krystalle, erst später jene grossen blättrigen Krystallisationen, welche Erhard (a. a. O. Taf. I, Fig. 4) abbildet und die man ähnlich auch aus sehr verdünnter Lösung von Ammoniumsulfat (und wenn sich das Coniin zersetzt hat)

<sup>1)</sup> Künstlich dargestelltes Paraconiin nach Schiff 0,893—0,895. Dieses scheint in warmem Wasser etwas leichter löslich zu sein und ist optisch inactiv, während das aus Coniin dargestellte  $[\alpha]_D^{20} = 15,8$  nach Rechts dreht.

<sup>2)</sup> Das Mikroskop in der Toxicologie. Taf. XVI, Fig. 1.

<sup>3)</sup> Neues Jahrbuch für Pharm. Bd. 25 (1866), Taf. I, Fig. 2.

erlangen kann. Gleiches gilt auch von den Lösungen des Coniins mit verdünnter Phosphorsäure. Die Bilder, welche Erhard (Taf. II, Fig. I) als dem Coniinphosphat angehörend zeichnet, kann man auch nach Verdunstung wässriger Lösungen von Ammoniumphosphat gewinnen.

Leider haben wir noch immer kein charakteristisches Reagens für Coniin. Die Reactionen, die man bisher für dasselbe beschrieben hat, theilt dieses Alkaloid entweder mit einer grösseren Menge anderer Pflanzenbasen, oder sie sind wenig empfindlich und beanspruchen einen Aufwand an Material, den der Chemiker bei gerichtlichen Untersuchungen nicht zu opfern vermag, oder sie kommen endlich gar nicht dem Coniin, sondern seinen Zersetzungsproducten und den Verunreinigungen zu, die das im Handel vorkommende Präparat führt. In die letztere Kategorie möchte ich z. B. die Reaction mit Salzsäure von 1,2 spec. Gew. rechnen. Je reiner das Coniin ist, um so weniger deutlich tritt die blaugrüne Färbung ein. Namentlich das mit Petroleumäther ausgeschüttelte Alkaloid kann zu ihr nicht dienen. In die zweite Kategorie gehören die Reactionen gegen wasserfreie Salzsäure, gegen Chlor, Jodsäure und Silbernitrat. Wir haben von ihnen, ebenso von der Coagulirbarkeit des Albumins durch Coniin, keinen Gebrauch machen können. Von den Reactionen mit den wichtigeren Gruppenreagentien für Alkaloide wurde die Empfindlichkeitsgrenze festgestellt. Man fand, dass mit Kaliumwismuthjodid  $\frac{1}{10}$  CC. wässriger schwefelsäurehaltiger Coniinlösung von 1:2000 starken orangerothen Niederschlag gab, dass  $\frac{1}{10}$  CC. 1:4000 den hineingebrachten Tropfen des Reagens mit einem trüben Rande umgiebt und dass auch beim Durchmischen eine Trübung in der Flüssigkeit erkennbar war. 1:6000 letzte Grenze der Reaction, die nur noch als sehr schwache Randtrübung hervortritt. Unter ähnlichen Umständen giebt Phosphormolybdänsäure bei 1:1000 starken gelblich gefärbten Niederschlag, Kaliumquecksilberjodid, zu je  $\frac{1}{10}$  CC. neutraler wässriger Lösung gesetzt, bewirkt bei 1:800 erkennbare Trübung, 1:1000 äusserste Grenze der Reaction. In schwefelsäurehaltiger Lösung war die Grenze der Empfindlichkeit bei etwa 1:800 erreicht. Kaliumkadmiumjodid giebt bei 1:200 geringe Trübung; Gerbsäure trübt noch in 1:100 Lösungen schwach, Platinchlorid ebenso, falls die Lösung säurefrei ist. Die Empfindlichkeitsgrenze für Gold- und Quecksilberchlorid liegt unter 1:100, die für Pikrinsäure (säurefreie Lösung) unter 1:50 (der Niederschlag wird später krystallinisch). Der Niederschlag ist in verd. Schwefelsäure löslich. Dagegen ist aber die Empfindlichkeit der Reaction mit Jodjodkalium sehr bedeutend. In Lösungen 1:8000 tritt letztere noch sehr deutlich ein und die Grenze der Empfindlichkeit liegt über 1:10000.

Bei den Untersuchungen thierischer Körpertheile haben wir dann das Coniin als dargethan betrachtet, wenn

1. beim Verdunsten der Petroleumausschüttelung mit Salzsäure ein Rückstand von makroskopisch oder mikroskopisch wahrnehmbaren nadel- oder säulenförmigen Krystallen blieb, die

2. das Licht doppelt brachen (vergl. übrigens §. 261),  
 3. für sich oder angehaucht coniinartig rochen,  
 4. in  $\frac{1}{10}$  CC. schwefelsäurehaltigen Wassers (1:30) gelöst, durch Kaliumwismuthjodid und Phosphormolybdänsäure wieder gefällt wurden.  
 Auch das Verhalten gegen Kaliumquecksilberjodid muss berücksichtigt werden. Das Aussehen des Rückstandes, welcher beim Verflüchtigen der Nicotin-Petroleumätherlösung mit Salzsäure bleibt, ist durchaus verschieden von dem des salzsauren Coniins. Quantitäten von 0,001, 0,0005 und 0,0002 Grm. Nicotin, in Petroleumäther gelöst und dann mit Salzsäure verdunstet, hinterlassen einen gelben amorphen Rückstand, der erst nach längerer Zeit krystallinisch wird und dann ähnlich quadratische, kreuz- oder dolchförmige Massen darbietet, wie das etwa in derselben Zeit sich zersetzende salzsaure Coniin. Auch sie rühren von einer Zersetzung des salzsauren Nicotins her, welches letztere, so lange es unverändert vorliegt, amorph bleibt. Wenn Erhard (Taf. II, Fig. 3) die letztbeschriebenen Krystallisationen als salzsaures Nicotin abbildet, so sind seine Darstellungen mit derselben Reserve aufzunehmen, wie diejenigen seines salzsauren Coniins.

Gegen die Gruppenreagentien zeigt Nicotin auch ein etwas abweichendes Verhalten. Im Allgemeinen wird es aus weit verdünnterer Lösung durch sie niedergeschlagen, wie das Coniin. Siehe oben §. 254.<sup>1)</sup>

§. 256. Ist in einem käuflichen Coniin eine Beimengung von Conydrin vorhanden, so schadet dieselbe nicht, sondern es wird das letztere mit ersterem gemeinschaftlich abgeschieden. Sollte es reichlich vorliegen, so dürften sich mitunter beim Verdunsten der Petroleumätherausschüttelung Krystalle zeigen. Wurde die Petroleumätherausschüttelung mit Salzsäure verdunstet, so hinterblieben reichlich farblose Krystallisationen, ähnlich wie beim Coniin, nur dass hier mehr moos- und schilffartig gestaltete Massen zum Vorschein kommen. Nach 24 stündigem Stehen waren die Krystalle noch nicht völlig zersetzt. Gegen Kaliumwismuthjodid und Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid verhielt sich das Conydrin dem Coniin ähnlich. Methylconiin verhält sich ganz wie das Coniin und wird gleichzeitig mit ihm abgeschieden und constatirt. Ich will namentlich hier noch bemerken, dass sein Geruch von dem des Coniins nicht zu unterscheiden ist, dass es wie Coniin auf Jod, Pikrinsäure, Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid wirkt und gleichfalls durch Platinchlorid nicht gefällt wird.

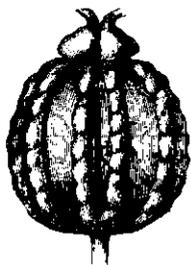
Auch von Aethyl- und Aethylmethylconiin lässt sich gleiches sagen. Auch ihre Salzsäureverbindung wurde krystallinisch beobachtet. Der Geruch des Aethylconiins schien etwas abweichend

<sup>1)</sup> Das Alkaloid des Piments hinterblieb mit Salzsäure amorph. Die Gruppenreagentien fällten dasselbe meistens, nur Gerbs. und Platinchlorid gaben in verd. Lösungen keinen Niederschlag. Fröhde's Reagens färbte nicht (§. 235 Anm.).

von dem des Coniins zu sein, fast die Mitte haltend zwischen dem des Coniins und Nicotins.

§. 257. Will man eine Vergiftung mit Schierlingkraut constatiren, so möge man sich bemühen, im Objecte der Untersuchung die Blätter und die so charakteristisch gestalteten Früchte der Pflanze aufzufinden. (Vergl. Fig. 7.) Lerchen und Wachteln sollen gegen Coniin immun sein und mit dem Fleische solcher Thiere, welche Coniumfrüchte genossen, sollen Vergiftungen vorgekommen sein.

Fig. 7.



§. 258. Eine Unterscheidung des Nicotins und Coniins von denjenigen Alkaloiden, welche wie sie aus alkalischer wässriger Lösung durch Petroleumäther aufgenommen werden, d. h. besonders vom Strychnin, Brucin, Chinin, Emetin, Veratrin, Sabadillin,

bietet wegen der Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften keine Schwierigkeiten dar. Auch eine Trennung ist, wenigstens bei dem in Wasser leicht löslichen Nicotin, leicht auszuführen. Coniin ist nun allerdings in Wasser schwerer löslich, doch würde auch hier noch eine Trennung durch dieses Mittel versucht werden können. Uebrigens könnte Coniin vom Strychnin und Brucin auch durch absoluten Aether, vom Chinin, Veratrin und Sabadillin durch kalten Petroleumäther isolirt werden.

§. 259. Auch das Lobeliin hat Herr Zalewsky mit dem Coniin verglichen. Wenn unsere Kenntnisse über dieses Alkaloid auch noch sehr ungenügend sind, so kann doch nicht bezweifelt werden, dass es giftig wirkt und dass mit Herba und Semen Lobeliae und deren Präparaten Vergiftungen vorgekommen sind, die durch den Lobeliin-gehalt z. Th. ihre Erklärung finden.<sup>1)</sup>

Es wurden zweimal je eine Unze der in hiesigen Apotheken vorrätigen herba Lobeliae verarbeitet und zwar genau nach der Methode, welche zum Nachweise des Coniins und Nicotins sich als brauchbar ergeben hatte. Auch hier war durch Ausschütteln der sauren Lösung mit Benzol kein Alkaloid zu gewinnen, wohl aber durch Ausschütteln der ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit mit

<sup>1)</sup> Vergl. Taylor, „Die Gifte“. Deutsche Ausg. Bd. 3. p. 379 und Ott in der Philadelphia Med. Times Jg. 1875—76. — In der aus Ostindien stammenden Herba Lobeliae nicotianae folia konnte Baron Rosen in meinem Laboratorium ein dem Lobeliin in Wirkung und Reactionen entsprechendes Alkaloid isoliren, daneben aber auch noch einen stark wirkenden festen alkaloidischen Bestandtheil, der durch Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Letzteren fanden wir auch in der Lobelia inflata. Er wurde später auch von Tugutt isolirt, unterscheidet sich durch leichte Krystallisirbarkeit seines Hydrochlorates vom gew. Lobeliin. Beide Basen geben schwer lösliche Hydrobromate und -jodate, die durch Brom- und Jodkalium gefällt werden können. Das Platinsalz des Lobeliins erhielt Tugutt regulär krystallisirend, das der zweiten Base fand er in Aetheralkohol, schwerer in Alkohol und Chloroform löslich.

Petroleumäther oder Aether. Es verhält sich demnach das Lobelin dem Coniin ähnlich. Beim Verdunsten der Petroleumätherausschüttelung bei ca. 20° blieb ein Rückstand, der schwach dem Kraute ähnlich roch und, nachdem er mit Wasser benetzt war, schwach alkalisch reagierte. Wurde wie beim Coniin mit Salzsäure verdunstet, so blieben nicht die 4seitigen Prismen, welche man als dem salzsauren Lobelin eigenthümlich beschrieben hat, sondern es blieben gelblich amorphe Massen. Es fand sich hier demnach Uebereinstimmung mit dem Nicotin und ein Unterschied zwischen Coniin und Lobelin. Wurde das zurückbleibende salzsaure Lobelin sogleich wieder in säurehaltigem Wasser gelöst, so lieferten Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid in solcher Lösung sogleich deutliche Niederschläge.

In der Lösung mit reinem Wasser entstand durch:

• Kaliumkadmiumjodid ein starker, flockiger, milchweisser Niederschlag,

Gerbsäure schwach schmutziggelbe Trübung,

Platinchlorid gelbweisse Trübung (in saurer Lösung bei 1:100 Trübung, in säurefreier Niederschlag).

Goldchlorid geringe, gelbliche Trübung,

Quecksilberchlorid gelblicher, im Ueberschusse des Reagens löslicher Niederschlag,

Jodjodkalium starkes rothbraunes Präcipitat,

Kaliumbichromat sogleich starker, gelber Niederschlag,

Pikrinsäure intensiv gelb gefärbter Niederschlag.

Untersucht man den Rückstand nach Verarbeitung von Kraut (reines Lobelin giebt die Reaction nicht) sofort, nachdem er trocken geworden, mit Fröhde's Reagens, so zeigt sich nach etwa zwei Minuten eine violette Färbung, welche allmählig (in 1 bis 2 Stunden) an Intensität zunimmt, dann mehrere Stunden sich unverändert erhält und später in Braun und Gelb übergeht. An eine Verwechslung mit dem Morphin kann, wenn man einmal die Reaction beobachtet hat, ebensowenig gedacht werden, wie an eine Verwechslung mit Salicin, Populin und anderen Glycosiden. Vor einer Verwechslung des Lobelins mit dem Coniin schützt, abgesehen von dieser Reaction, auch namentlich noch das Verhalten gegen Kaliumbichromat und gegen Pikrinsäure. In der That halte ich den angezeigten Weg der Isolirung und Nachweisung für den Fall, dass versucht werden soll, geschehene Vergiftung mit *Lobelia* chemisch zu constatiren, für zweckmässig. (Siehe auch die Anm. auf p. 272.)

§. 260. Ferner möge hier des Sparteins gedacht sein. Einige Vergiftungsversuche mit demselben hat Mitchels veröffentlicht<sup>1)</sup>, ein genaueres Studium der physiologischen Wirkungen dieses Alkaloides verdanken wir Fick.<sup>2)</sup> Die chemischen Charaktere des Giftes sind

<sup>1)</sup> Philosoph. Transact. T. II, p. 422 (1861).

<sup>2)</sup> Arch. f. experim. Path. u. Pharmakol. Bd. 1, p. 397 (1874) und „Ueber die phys. Wirkungen des Sparteins“. Diss. Dorpat 1873.

namentlich von Stenhouse<sup>1)</sup> und Mills<sup>2)</sup> studirt worden. Auch vom Spartein habe ich gefunden, dass es wie Coniin abgeschieden wird. Zum Unterschiede von letzterem dient die Fällbarkeit des Sparteins durch Quecksilber- und Platinchlorid und die Nichtkrystallinität seiner Salzsäureverbindung. Vom Nicotin unterscheidet es sich dadurch, dass seine Salzsäureverbindung geruchlos ist, auch das freie Alkaloid nur geringen anilinartigen Geruch entwickelt. Nach Grandval und Valsler wird Spartein mit wenig Schwefelammon orange gefärbt. Ein flüchtiges Alkaloid kommt weiter auch in der *Ruta graveolens* vor. Das neuerdings von Gerrard entdeckte Ulexin unterscheidet sich von Spartein dadurch, dass es krystallinisch, aus Salzlösungen durch Kali und Natron (nicht durch Ammoniak), Jodkalium, Kaliumchromat, Chromsäure, Ferrocyankalium fällbar ist. Durch Pikrinsäure wird es gefällt. Auf Hypermanganate wirkt es reducirend. Die freie Base fällt Eisensulfat grün, Quecksilberchlorid weiss.

§. 261. Was das Trimethylamin betrifft, so geht es bei Vor-  
nahme derselben Procedur wie beim Coniin gleichfalls in den Petro-  
leumäther. Sein Verdunstungsrückstand hat den so sehr charakte-  
ristischen Geruch der Base und hinterlässt mit Salzsäure Krystalle.  
Erst in 1proc. Lösungen des Hydrochlorates bewirken Jodjodkalium  
und Kaliumwismuthjodid Niederschläge.

Die Krystalle des salzsauren Trimethylamins wirken ähnlich auf  
polarisirtes Licht wie die des Coninchlorhydrates. Propylamin geht  
nur sparsam in Petroläther aus alkalischer Lösung über, reichlicher  
in Benzin und Chloroform. Die unter Zusatz von äther. Salzsäure  
gewonnenen Rückstände der Ausschüttelungen waren amorph. Di-  
methylamin verhielt sich ähnlich, aus 1proc. Lösung des Chlor-  
hydrates fällte Kaliumwismuthjodid ziegelrothen Niederschlag. Me-  
thylamin, das auch wegen seiner Identität mit dem Mercurialin  
uns interessirt<sup>3)</sup>, kann aus alk. Lösung durch Petroläther, Benzin und  
Chloroform ausgeschüttelt werden, wird aber seiner Leichtflüchtigkeit  
halber nur dann beim Verdunsten, und zwar amorph erhalten, wenn  
man Salzsäure hinzubringt. Das Hydrochlorat soll sonst regulär  
krystallisiren, das Platindoppelsalz in Wasser leichtlöslich, in Alkohol  
und Aether schwerlöslich sein. Das Pikrinat ist in Wasser leicht-  
löslich. Jodjodkalium bewirkt in Wasserlösungen des Hydrochlorates  
schwärzlichen, Kaliumwismuthjodid anfangs ziegelrothen, dann orange  
Niederschlag, Kaliumquecksilberjodid weissen Niederschlag. Tri-  
aethylamin wird gleichfalls nur aus alkalischer Lösung durch Pe-  
troläther, Benzin, Chloroform ausgeschüttelt; mit äther. Salzsäure  
giebt es nadelförmige, doppelbrechende Krystalle, deren 1proc. Lösung  
mit Jodjodkalium, Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilberjodid Nieder-

<sup>1)</sup> Annal. d. Ch. u. Ph. Bd. 78, p. 15 (1851).

<sup>2)</sup> Ib. Bd. 125, p. 71 (1863).

<sup>3)</sup> Eine neuerdings beobachtete Vergiftung von Hühnern mit dem Kraute  
der *Mercurialis annua* vergl. Arch. f. Pharm. Jg. 1886, p. 799. Vergl. ferner  
Med. Centrbl. Jg. 1869, p. 432.

schläge bilden. Diaethylamin geht aus alkal. Lösung in Petroläther und Benzin, reichlicher in Chloroform über. Die Salzsäureverbindung war nicht oder nur undentlich krystallisirt. Mit Jodjodkalium gab es in 1proc. Lösung Niederschlag. Aethylamin verhält sich beim Ausschütteln dem vorigen ähnlich, die Salzsäureverbindung ist nadelförmig, doppelbrechend. Gegen Jodjodkalium, Kaliumwismuthjodid, Kaliumquecksilberjodid verhält es sich dem Methylamin ähnlich.

Amylamin verhielt sich beim Ausschütteln wie Diaethylamin, gab aber in 1proc. Lösungen mit den wichtigeren Gruppenreagentien keine Niederschläge. Diamylamin war dem Triäethylamin ähnlich und gab auch ( $1\frac{0}{0}$ ) mit Kaliumkadmiumjodid und Phosphormolybdänsäure Niederschläge. (Vergl. §. 163.)

Die Mehrzahl der eben erwähnten Amide, von denen uns ein Theil als Producte der Fäulniss thierischer und pflanzlicher Substanzen interessiren, werden in Petrolätherlösungen (ca.  $1\frac{0}{0}$ ) durch ätherische Salzsäure ( $10\frac{0}{0}$ ) gefällt, manche aber durch einen Ueberschuss der letzteren wieder leicht gelöst (Propylamin, Diaethylamin, Dimethylamin, Amylamin, auch Piperidin, Nicotin, Coniin). Schwerlöslich ist im Ueberschuss äther. Salzsäure der Niederschlag des Diamylamins. Das so erhaltene Präcipitat des Trimethylamins wird bald schön krystallinisch, ebenso das des Amylamins und (langsam) das des Anilins. In 2 CC. einer 1proc. Lösung in Petroläther bewirkt conc. äther. Lösung von Pikrinsäure (1—2 Tropfen, nicht mehr, weil reiner Petroläther aus solcher Lösung Pikrinsäure in fast farblosen Krystallen ausscheidet) gelbe Präcipitate, die ich beim Triäethylamin, Trimethylamin, Propylamin pulverig oder klumpig, beim Diaethylamin, Dimethylamin, Nicotin und Coniin harzig und an den Wandungen des Reagensglases klebend, beim Amylamin, Diamylamin schön nadelförmig, beim Piperidin und Anilin fein krystallisirt beobachtete. Mit einer Lösung von Pikrinsäure in Petroläther waren die Resultate ähnlich, aber die Niederschläge geringer; sie blieben beim Amyl- und Diamylamin aus. Beim Lobeliin habe ich so einen flockigen Niederschlag erhalten. Wurden solche Mischungen mit Pikrinsäure verdunstet, so war der Rückstand beim Coniin, Nicotin, Lobeliin amorph, tropfenförmig, der des Anilins mitunter feinkrystallinisch, der des Trimethylamins deutlich krystallisirt (dreiseitige Platten), auch der des Piperidins feinkrystallinisch.

Nicht überflüssig wird es sein, hier namentlich über Cholin, das uns nicht nur als Fäulnissproduct, sondern auch als normaler Bestandtheil vieler Pflanzen, als Begleiter mancher Alkaloide interessirt, einige Worte zu sagen. Man hat es in Atropin und Hyoscinamin führenden Pflanzen, in Pilzen (*Boletus luridus*, *Amanita pantherina*, *Helvella esculenta*?), Bucheckern, Baumwollensamen, Flores Sambuci etc. aufgefunden. Cholin wird aus Wasserlösung durch Platinchlorid nicht gefällt, giebt aber mit diesem ein röthlich gefärbtes, in Alkohol schwerlösliches Platinsalz mit  $31,9\frac{0}{0}$  Pt. Beim Erhitzen mit Silberoxyd giebt es den charakteristischen Geruch des

Trimethylamins. Durch sehr conc. Lösung von Kaliumquecksilberjodid (mit Ueberschuss von Jodquecksilber) wird Cholin citronengelb gefällt. Es soll nur aus alkalischer Lösung in Chloroform übergehen.

Cholin und Guanidin (vergl. §. 163) liessen sich durch Petroläther und Benzin weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung ausschütteln, Guanidin auch nicht durch Chloroform, und ebenso verhielt sich Neurin. Vom Neurin bemerke ich, dass es in Lösungen 1:10000 mit Jodjodkalium, Kaliumwismuthjodid Niederschläge, mit Kaliumquecksilberjodid Trübungen giebt, dass es ferner in Lösungen 1:1000 durch Phosphorwolframsäure, Kaliumkadmiumjodid und Gerbsäure gefällt wird und bei 1:100 mit Pikrinsäure (wässrige Lösung) innerhalb einiger Minuten einen krystallinischen Niederschlag bildet. Auch mit den früher besprochenen Aminen der Fettgruppe sind Reactionen mit den übrigen wichtigen Gruppenreagentien versucht, aber nur mit denjenigen, welche oben ausdrücklich erwähnt wurden, wurden und zwar in säurefreien Lösungen 1:100 Niederschläge erhalten. Darin besteht immerhin ein recht bedeutender Unterschied zwischen ihnen und dem Nicotin. Für den Nachweis des Coniins, dessen Niederschläge mit den meisten Gruppenreagentien nicht eben schwerlöslich, ist es bedenklich, dass die mit ätherischer Salzsäure erlangten Rückstände der Ausschüttelungen bei mehreren Aminen der Fettreihe ähnliche Krystallisationen und gleiches Verhalten gegen polarisirtes Licht zeigen.

§. 262. Ich versuchte aus dem Mutterkorne nach dem für Coniin empfohlenen Verfahren Reaction eines flüchtig amidischen Stoffes zu gewinnen. Der mit Salzsäure verdunstete Petroleumätherauszug hinterliess in der That Spuren eines krystallinischen Rückstandes, den Kaliumwismuthjodid, Phosphormolybdänsäure und Jod wenig trübten und der in wässriger Solution gegen Pikrinsäure nicht reagierte. Ob es sich hier um Ergotinin gehandelt hat, lasse ich dahingestellt (vergl. auch §. 333).

§. 263. Aehnlich erging es mir bei einer Untersuchung des Bilsenkrautes. Die Anwesenheit eines flüchtigen Alkaloides, welche nach einigen früheren Arbeiten nicht ganz unwahrscheinlich war, liess sich nicht sicher beweisen. (§. 209.)

§. 264. Wohl aber erhielt ich aus der *Sarracinia purpurea*, in welcher durch frühere Untersuchung von Björklund und mir<sup>1)</sup> ein flüchtiges Amid nachgewiesen war, krystallinischen Salzsäurerückstand, der mit Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid, auch mit Jod Niederschläge bildete.

§. 265. Durch die von Felletár<sup>2)</sup> publicirte Entdeckung eines flüchtigen Alkaloides in *Capsicum annuum* sah ich mich veranlasst, auch letztere Droge nach der zum Aufsuchen des Coniins benutzten Methode zu bearbeiten. 30 Grm. des gepulverten spanischen Pfeffers

<sup>1)</sup> Pharm. Ztschr. f. Russl. Jahrg. 2, p. 317.

<sup>2)</sup> Vjschr. f. pr. Pharm. Bd. 17, p. 360.

lieferten mit schwefelsäurehaltigem Wasser einen Auszug, der in gewöhnlicher Weise weiter verarbeitet wurde und dem, so lange er sauer war, Petroleumäther geringe Mengen, Benzin und Chloroform reichlichere Quantitäten des scharfen, hautröthenden Weichharzes entzogen, welchem man früher den Namen „Capsicin“ beigelegt hatte. Auch in den Amylalkohol ging dieser Stoff und ausserdem ein anderer über, welcher conc. Schwefelsäure und Fröhde's Reagens allmählig (in 3—5 Stunden) röthlich färbte. Aus der sauren Lösung wurde aber kein alkaloidischer Stoff ausgeschüttelt. Ganz anders war es, wenn das mit genannten vier Lösungsmitteln und endlich nochmals mit Petroleumäther behandelte wässrige Fluidum alkalisch gemacht und wieder mit diesem ausgeschüttelt wurde. Nun nahm dieser letztere in der That ein coniinartig riechendes Alkaloid auf, von dem beim Verdunsten des Petroleumäthers geringe Mengen hinterblieben. Wurde der Petroleumäther mit Salzsäure verflüchtigt, so hinterliess er krystallinische Massen, welche von vornherein die kreuz- und dolchförmigen, mitunter auch würfel- und tetraëderförmigen Gestalten zeigten, wie sie den Zersetzungsprodukten des salzsauren Coniins und Nicotins zukommen. Die salzsaure Verbindung des Capsicumalkaloides wird durch Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuth- und Kaliumquecksilberjodid, durch Jodjodkalium, Goldchlorid deutlich, aber in verdünnter Lösung nicht durch Platinchlorid und durch Gerbsäure gefällt. Fröhde's Reagens färbt sich mit derselben nicht. Zur Unterscheidung des Alkaloides vom Coniin und Nicotin dürfte namentlich die Krystallform der salzsauren Verbindung brauchbar sein, zur Unterscheidung vom Lobelin das Verhalten gegen Fröhde's Reagens. Vom Anilin würde die Reaction desselben gegen Chlorkalk und Schwefelsäure + chromsaures Kali unterscheiden lassen. Die Erfahrung, dass Capsicumfrüchte beim Ausschütteln ihrer mit Schwefelsäure angesäuerten Auszüge mit Petroleumäther, Benzin etc. den scharfen Stoff, beim Ausschütteln der alkalisch gemachten mit Petroleumäther den alkaloidischen Bestandtheil abgeben, wird vielleicht zu analytischen Zwecken, z. B. zur Untersuchung von Schnäpsen etc., benutzt werden können (§. 325), trotzdem das flüchtige Alkaloid selbst an den Wirkungen der Frucht wohl kaum theilhaftig ist.

§. 266. Wie schon früher gesagt worden, könnte durch die empfohlenen Ausscheidungsmethoden auch Anilin isolirt werden und dasselbe, insofern es ebenfalls flüssig ist, zu Verwechslungen mit Nicotin und Coniin verleiten. Mit letzterem theilt es die Wirkung auf Eiweiss nicht. Indessen ist auch der Geruch dieser drei amidischen Substanzen sehr verschieden. Es würde ferner das Anilin an seinen Reactionen gegen Chlorkalk und gegen Schwefelsäure und chromsaures Kali leicht erkannt werden können. Vom Coniin könnte man dasselbe endlich auch durch den amorphen Salzsäurerückstand, den seine Petroleumlösung giebt, und durch seine Fällbarkeit mittelst Platinchlorid unterscheiden.

§. 267. **Anilin.** Von diesem Körper finden sich in Fabriken

oft sehr beträchtliche Mengen in Vorrath.<sup>1)</sup> In der Medizin hat man mitunter Gebrauch von Anilin, häufiger von dessen Salzen gemacht. Neuerdings sind Vergiftungen mit dem beim Mikroskopiren benutzten Anilinöl vorgekommen.

Hinsichtlich einer Zusammenstellung der in der Literatur niedergelegten Angaben über Vergiftungserscheinungen, die nach innerlichem Genuße von Anilin oder nach dem Einathmen von Anilindämpfen vorgekommen, verweise ich auf den schon citirten Aufsatz Bergmann's, auf Arbeiten von Sonnenkalb und v. Engelhardt<sup>2)</sup>; endlich Mittheilungen Schuchardt's<sup>3)</sup>, Lewin's, Leloir's<sup>4)</sup>, Müller's und Dehio's<sup>5)</sup>.

Vergiftung von Menschen mit tödtlichem Ausgange ist bisher nur selten beobachtet worden. Unter den Erscheinungen, die man bei der Section von mit Anilin vergifteten Thieren wahrgenommen, sind ebenfalls die Veränderung in den Lungen (lobäre Infiltrationen etc.) und die Blutfülle der dura mater beachtenswerth. Der Magen scheint meistens nur katarrhalisch, der Darm gar nicht afficirt zu werden.<sup>6)</sup>

Die Aufnahme des Anilins in die Blutbahn erfolgt schon wegen der grossen Neigung dieser Substanz, in Wasser lösliche Salze zu bilden, leicht. Einige der bisher mit dem Gegenstand beschäftigt gewesenen Experimentatoren sprechen von einem starken Anilingeruch des von vergifteten Thieren gesammelten Harnes.<sup>7)</sup>

Weder eine coagulirende, noch eine die Coagulation der Albuminate hindernde Wirkung des Anilins, aus denen man die Vergiftungssymptome hat erklären wollen (Sonnenkalb — Olivier und Bergeron), hat bisher unzweifelhaft festgestellt werden können. Letheby<sup>8)</sup>, auch Turnbull und Leloir glaubten, dass das Anilin theilweise an der

<sup>1)</sup> Wenn schon beim Nitrobenzin angedeutet wurde, dass es in den technischen Etablissements und im Handel meist mit fremden Stoffen vermengt gefunden werde, so gilt das auch von dem aus ihm bereiteten Anilin. Ich muss dahingestellt sein lassen, ob nicht bei beiden Flüssigkeiten einzelne Unterschiede in der Wirkung, die man bei Versuchen mit verschiedenen Handelsorten beobachtete, von der grösseren oder geringeren Reinheit des Materials abhängen und namentlich ob nicht gerade einzelne jener verunreinigenden Stoffe bei Weitem stärker giftig wirken, als reines Nitrobenzin oder reines Anilin.

<sup>2)</sup> Sonnenkalb, „Das Anilin und die Anilinfarben in toxicol. und medicopolizeil. Bezieh.“ Leipzig, 1864. v. Engelhardt, „Beitr. z. Toxic. des Anilins“. Diss. Dorpat 1888.

<sup>3)</sup> Virchow's Arch. f. path. Anat. Bd. 20, p. 446, ferner Journ. de Pharm. et de Chem. T. 19, p. 341 u. 417 u. Rep. f. Ph. Bd. 23, p. 628.

<sup>4)</sup> Gaz. méd. 1879, p. 606.

<sup>5)</sup> Ueber eine recht schwere Anilimintoxication eines Menschen siehe Jahresb. f. Pharm. und Toxicol. Jg. 1877, p. 550, ferner Dehio in der Berliner klin. Wochenschr. Jg. 1888, N. 1, Müller in der Deutsch. med. Wochenschr. Jg. 1887, N. 3.

<sup>6)</sup> Ueber die Wirkungen des Methyl-, Aethyl- und Amylanilins findet sich eine Arbeit in den Compt rend. T. 66, p. 1131.

<sup>7)</sup> Wenn ein solcher Geruch wirklich von Anilin herkommen soll, so muss der Harn entweder von Anfang an alkalisch reagirt haben, oder in alkalische Gährung übergegangen sein. Wöhler's und Frerich's, auch Friedländer's (Nonnulla de experimento pharmacologico. Dorpati, 1852, p. 38) Erfahrungen stehen mit obiger Angabe in Widerspruch. Siehe übrigens später.

<sup>8)</sup> A. a. Ö.

Oberfläche des Körpers oxydirt werde. Ersterer meint, die purpurrothe Färbung, die er namentlich an den Lippen, Fingernägeln etc. mit Anilin Vergifteter wahrgenommen, daraus erklären zu können. Bergmann pflichtet dieser Annahme nicht bei; ich muss gestehen, dass ich mir die blaue Färbung der Nägel und Haare, wie ich sie bei in Anilinfabriken beschäftigten Leuten gesehen, die blaue Färbung des Zahnfleisches und anderer Körpertheile bei mit Anilin Vergifteten, ferner die rothviolette Färbung, die der Schweiß einzelner in Anilinfabriken beschäftigter Personen zeigt, nur durch Annahme partieller Oxydation und Farbstoffablagerung im Körper erklären kann.

Die bereits oben citirten Vergiftungsfälle an Menschen, welche Müller und Dehio beschrieben haben, und Versuche, welche Baron Engelhardt soeben ausgeführt hat, liefern den Beweis, dass überhaupt der Chemismus der Anilinvergiftung ein recht complicirter ist. Eine chemische Veränderung des Blutes nach Einführung von Anilin in den Körper ist unverkennbar. Man beobachtet im Blute schon bald nach der Anwendung des Giftes Methaemoglobinbildung und dann auch Zerfall der gefärbten, Vermehrung der farblosen Blutkörperchen. Erfolgt der Tod nicht, so zeigt der nach einigen Stunden gelassene Harn (bei Katzen), welcher starke Eiweissreactionen giebt, gleichfalls oft das Methaemoglobinspectrum und unter dem Mikroskop Körnchen von Methaemoglobin. Lässt sich Methaemoglobinurie nicht deutlich nachweisen, so wird nach 24—30 Stunden (bei Katzen) der Harn icterisch und gestattet dann mitunter in ganz brillanter Weise den Nachweis des Bilirubins, ohne dass man eine bedeutende Steigerung der Gallensäureexcretion darthun könnte. In dem Dehio'schen Falle<sup>1)</sup> konnte ich in den zuerst gewonnenen Harnmengen unzersetztes Anilin, reichlicher aber Toluidin nachweisen. Aber der Harn gab, nachdem er von diesen Basen befreit war und nach längerem Kochen mit Salzsäure, noch einen Körper ab, welcher durch Aether und Amylalkohol ausgeschüttelt werden konnte und diese Flüssigkeiten fuchsinroth färbte, beim Schütteln mit Natronlauge aber blau oder grün wurde. Ich bekam den Eindruck, als enthalte der Harn ein Zersetzungsproduct des Anilins (und Toluidins), welches in eine Sulfosäure eingeführt und durch das Kochen mit Salzsäure aus dieser wieder freigemacht sei. Auch Müller und Engelhardt haben Aehnliches beobachtet. Der nach Kochen mit Säure isolirte Farbstoff gab ihnen die Reactionen des Paramidophenols. Die Methaemoglobinbildung wurde auch beim Toluidendiamin wahrgenommen.

§. 268. Die Abscheidung<sup>2)</sup> des Anilins und der dasselbe häufig begleitenden Base Toluidin könnte auch so versucht werden, dass man die fraglichen Objecte unter Zusatz von so viel Aetzkalklauge, dass dadurch alkalische Reaction herbeigeführt wird, der

<sup>1)</sup> Vergl. meine Mitth. in d. Sitz.-Ber. d. Dorpater Naturf.-Ges. Jg. 1887.

<sup>2)</sup> Hierüber ist auch Jacquemin nachzulesen (Journ. de Pharm. et de Chem. T. 19, p. 341 u. p. 417), der das Anilin mit Aether aus Blut etc. ausschüttelte.

Destillation unterwirft. Da bei einer Destillation mit Schwefelsäure angesäuerter Objecte ein Uebergang des Anilins ins Destillat nicht zu befürchten steht, so kann der Versuch auf Anilin in dem Destillationsrückstande der Probe auf Nitrobenzin (§. 58) ausgeführt werden, den man wieder mit Wasser aufweicht und mit Kali übersättigt. Letheby lässt den Destillationsrückstand mit starkem Weingeist (90%) ausziehen, fällt aus der Tinctur fremde Stoffe durch Bleiessig und den Ueberschuss des letzteren durch schwefelsaures Natron. Er verdunstet dann auf ein kleines Volum und unterwirft den hier erhaltenen Rückstand der Destillation mit Kali. Im Allgemeinen lassen sich für diese Untersuchung dieselben Gesichtspunkte aufstellen, die wir bereits früher für Ammoniak und dessen Derivate erwähnt haben (§. 24 und 29).

Dem wässrigen Destillate, welches man in angegebener Weise bereitet, wird das Anilin, Toluidin etc., wo sie in grösserer Menge vorhanden waren, in Form öligler Tropfen, die in der wässrigen Flüssigkeit schwimmen, beigemischt sein. Kleinere Mengen können vom Wasser gelöst werden. Eine Behandlung mit Aether, wie sie auch für das Nitrobenzin empfohlen, liefert sowohl das gelöste, wie das ungelöst gebliebene Anilin (Toluidin etc.) des Destillates.

Uebrigens ziehe ich die Methode, welche zur Abscheidung aller bekannten flüchtigen Pflanzenalkaloide benutzt wird (§. 253), vor.

§. 269. Das Anilin hinterbleibt nach dem Verdunsten seiner Aetherlösung als ölige Masse von unangenehmem Geruch und starkem Lichtbrechungsvermögen. In Wasser ist es schwer löslich, mit Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen in allen Verhältnissen mischbar. Es siedet bei 182° C. — Reines Anilin verändert weder rothes noch blaues Lackmuspapier. Mit wässrigen organischen und unorganischen Säuren vereinigt es sich zu gut ausgebildeten Salzen, die meistens farblos sind. Aus den Lösungen des Zinkoxydes, Eisenoxyduls und Eisenoxydes, der Thonerde präcipitirt es die Oxyhydrate dieser Basen. An der Luft färbt es sich bald gelb, roth und braun, indem es endlich in einen harzartigen Körper übergeht. Bei Gegenwart einer Säure färbt es Fichtenholz gelb.

o. Toluidin ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. S.-P. = 198,5°, Spec. Gew. = 1,003 (20°). Es wird in ähnlicher Weise wie Anilin ausgeschüttelt.

m. Toluidin ist gleichfalls flüssig, bei 197° siedend. Spec. Gew. = 0,998 (25°). Es färbt sich mit Chlorkalk wie o. Toluidin (siehe später).

p. Toluidin ist dagegen bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch, bei 45° schmelzend, bei 198° siedend, in 285 Theilen Wasser löslich.

Die wässrige Lösung des reinen Anilins und seiner Salze wird durch Zusatz von einigen Tropfen Chlorkalklösung oder unterchlorigsauren Natrons blau oder violettblau. Grenze der Empfindlichkeit 1:26000. Ein Ueberschuss des Reagens ist zu vermeiden. Die Farbe geht allmählig in Schmutzgröth über. Säuren verändern in Rosaroth, Zusatz sehr geringer Mengen von Schwefelammonium macht gleichfalls roth. Empfindlicher (1:250000) noch ist die Nachweisung als erythrophenolsaures Natron §. 64. Durch Bromwasser wird nach Landolt aus Lösungen 1:69000 Anilin fleischroth gefällt (Toluidin aus concentrirten Lösungen gelb, später röthlich).

Anilin, in etwas Schwefelsäure gelöst, auf ein Platinblech ge-

bracht, dieses zum positiven Pol einer Grove'schen Batterie gemacht, während ein Platindraht als negativer Pol in die Flüssigkeit taucht, nimmt eine bronceartige, blaue oder, bei sehr wenig Anilin, eine blasserthe Farbe an. Diese Reaction soll nach Letheby den Nachweis von 0,00003 Grm. gestatten. Siehe weiter in §. 270.

Anilinelösungen färben sich (nach Ehrlich) nach Zumischen kleiner Mengen sehr verdünnter Kairinlösung, einiger Tropfen verd. Salzsäure und einer Spur Kaliumnitrit in kurzer Zeit blau (1:100000). (Sieht man bald gelbe oder orange Färbung eintreten, so hat man zu viel Kairin und Nitrit zugesetzt.)

Eine sehr merkwürdige Beobachtung machte ich mit einzelnen Sorten käufl. Anilins und Amylalkohol. Lösungen der ersteren in diesem wurden beim langsamen Verdunsten bei 40—50° schön roth. Sehr schön wurde die Reaction mit Anilin erhalten, welches mit salzsäurehaltigem Wasser etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht und dann nach Zusatz von Ammoniak mit Amylalkohol ausgeschüttelt wurde. Schon durch Ausschütteln der sauren Salzsäureabkochung mit Aether wurde ein brauner harziger Körper isolirt, der gegen Chlorkalk wie Anilin reagirte, aber beim Stehen mit Amylalkohol bei gew. Temp. prachtvoll roth wurde.

In alkoholischer Lösung des Anilins bewirkt Quecksilberchlorid einen weissen krystallinischen (oder doch bald krystallinisch werdenden) Niederschlag.

Goldchlorid und Platinchlorid geben resp. rothbraunen oder pomeranzengelben krystallinischen Niederschlag, von denen letzterer in Weingeist, auch in einem Gemisch von Weingeist und Aether schwer löslich ist. Palladiumchlorid fällt ebenfalls pomeranzengelb.

Pikrinsäure fällt citronengelben Niederschlag, der in kochendem Alkohol löslich ist, beim Erkalten wieder auskrystallisirt (siehe auch §. 261).

§. 270. Ist Anilin bei einer Vergiftung nachgewiesen, so bleibt die allerdings wohl meistens schwer zu lösende Frage, ob es in freiem Zustande, ob in Form eines Salzes in das Object gelangte. Diese Frage wäre wichtig, wenn, was behauptet wurde, die Salze desselben weniger giftig wären, als das freie Anilin. Auch die §. 57 angedeuteten Beziehungen des Anilins zum Nitrobenzin wären, wie schon gesagt, nicht ganz aus dem Auge zu verlieren.

Bei einer Vergiftung mit Anilin würde es Bedeutung haben, nachzuweisen, ob das Präparat rein oder mit Toluidin, Meta- und Paratoluidin gemischt war. Dass alle diese Basen miteinander abgetrennt werden, ist oben angedeutet. Hier kommt es nun auf Reactionen an, durch welche das reine vom gemischten Präparate unterschieden werden kann. Indem ich hier auf die vorliegende Frage eingehe, halte ich mich zum Theil an die von Rosenstiehl mitgetheilten Erfahrungen. Es wird zunächst nochmals die Chlorkalkprobe ausgeführt. Schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether, so nimmt dieser keine blaue Färbung an, wohl aber entzieht er roth-

oder braungefärbte harzige Zersetzungsproducte, welche die blaue Färbung der Solution verdecken oder doch beeinträchtigen können. Toluidin<sup>1)</sup> wird, mit einem Ueberschuss von Chlorkalk behandelt, gelb, der gelbe Stoff geht beim Schütteln mit Aether in diesen über, schüttelt man den abgehobenen, gelb gefärbten Aether mit säurehaltigem Wasser, so färbt sich dieses violettroth. Paratoluidin giebt bei beiden Versuchen negative Resultate. Hat man ein Gemenge von Anilin und Toluidin, so verfährt man wie bei der Untersuchung des reinen Anilins. Die blaugefärbte wässrige Flüssigkeit wird mit Aether geschüttelt und dieser nach einiger Zeit wieder abgehoben. Enthielt das Gemenge wirklich Toluidin, so muss nun bei Behandlung des Aethers mit saurem Wasser die früher beschriebene violettrothe Färbung seines Oxydationsproductes hervortreten. Hat man zu sehr verdünnter Toluidinlösung (1 : 10000 und verdünnter) soviel Chlorkalk zugesetzt, dass nur blässviolette oder auch nur blässgelbe Färbung eintrat, so färbt sich die Mischung mit einem Tropfen Schwefelammon schön roth (nicht umschütteln). Anilin wird in violetter Chlorkalkmischung mit Schwefelammon gleichfalls vorübergehend kirschroth, aber nicht bei so grosser Verdünnung.

Anilin und Toluidin, in Schwefelsäure gelöst, werden, wenn man sie mit Mangansuperoxyd, chromsaurem Kali etc. zusammenbringt, blau. Paratoluidin wird mit einer Mischung von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Schwefelsäure, dann wenig Bichromat versetzt, allmählig kirschroth. Nach Rosenstiehl's Untersuchungen ist die beste Concentration der Schwefelsäure für Anilin diejenige des Dihydrates =  $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$ . Doch habe ich mich überzeugt, dass hier auch wasserreiche Säuregemische zum Zustandekommen der Reaction noch tauglich sind. Während das gewöhnliche (Mono)hydrat der Schwefelsäure beim Anilin die Färbung nicht befriedigend liefert, lassen Mischungen von  $\text{SO}^4\text{H}^2$  mit 5 Aequivalent  $\text{H}^2\text{O}$  und mehr (selbst solche aus 1 Gewth. Säure und 5 Gewth. Wasser) dieselbe eintreten.

Bekanntlich ist oftmals die Rede davon gewesen, dass die Reaction des Anilins gegen Schwefelsäure und chromsaures Kali zu Verwechselungen mit dem Strychnin veranlassen können. Ich kann diese Befürchtung nicht theilen. Abgesehen von den sonstigen Unterschieden will ich bemerken, dass die Verdünnung der Schwefelsäure, bei der noch die Reaction des Strychnins hervortritt, diejenige von 1 Aeq.  $\text{SO}^4\text{H}^2$  zu 4 Aeq.  $\text{H}^2\text{O}$  ist. Sodann ist zu bemerken, dass in der Schwefelsäurelösung des reinen Strychnins auch die kleinste Menge von Kaliumchromat die charakteristische Färbung fast momentan eintreten lässt, während in der entsprechenden Anilinsolution erst auf Zusatz grösserer Mengen des Oxydationsmittels die Reaction allmählig sich entfaltet. Während dann aber die schön und rein königsblaue

<sup>1)</sup> Unter „Toluidin“ ist stets die Orthoverbindung verstanden. Uebrigens wird Toluidin mit wenig Chlorkalklösung violett, nur mit mehr gelb. Ueberhaupt kommt es bei den Reactionen des Toluidins sehr auf die Verhältnisse an, in denen Toluidin und Reagens angewendet werden.

Färbung des Anilins selbst stundenlang unverändert bleibt, macht die mehr violettblaue des Strychnins sehr schnell einem Violetthroth und später reinem Roth Platz. Auf Zusatz von 2—3 Vol. Wasser wird die blaue Lösung des Anilinfarbstoffes violett und dann schnell kirschroth, auch diese Färbung bleibt recht lange unverändert. Der blauviolette Strychninfarbstoff wird unter solchen Umständen entfärbt, das Gemisch behält nur noch eine blassgelbliche Farbe. Vanadinschwefelsäure (Dihydrat) färbt Anilin anfangs schwarz, nur langsam tritt Blaufärbung der Flüssigkeit ein.

Toluidin in conc. Schwefelsäure soll mit Chromsäure blau werden, durch Wasser dann violett. Salpetersäure macht in schwefelsaurer Lösung orange. Lösungen von Paratoluidinamin werden mit einer Spur Toluidin und etwas Eisenchlorid intensiv grün.

Eine kalte Lösung von Paratoluidin in Schwefelsäurehydrat wird, selbst wenn nur geringe Mengen der Base anwesend sind, auf Zusatz einer Spur reiner Salpetersäure intensiv blau, nach einer Minute violett, dann roth. Reines Anilin und Toluidin werden unter diesen Umständen nicht gefärbt. Ist aber nur eine Spur eines Chlorides oder eines chlorsauren Salzes zu gleicher Zeit anwesend, so tritt Färbung ein. Auch hierdurch unterscheiden sich die drei Basen von Strychnin, welches sich unter diesen Umständen nicht färbt. Gemenge von Paratoluidin mit wenig Anilin oder Toluidin werden durch Schwefelsäure und reine Salpetersäure blutroth bis violettblau. Bekanntlich hat Brann auf diese Reaction hin eine Methode der Nachweisung kleiner Mengen Salpetersäure und deren Salze basirt. Er mischt die auf letztere Substanzen zu prüfende wässrige Lösung mit etwas schwefelsaurer Lösung von Anilin und schichtet darunter reine conc. Schwefelsäure. An der Berührungsfäche tritt sogleich eine violette oder rothe, bald orange Färbung ein. Uebrigens giebt auch salpetrige Säure und, wie Böttcher<sup>1)</sup> später gezeigt hat, auch Chlorsäure und ihre Salze unter solchen Bedingungen eine der Salpetersäure entsprechende Reaction. Auch wenn man bei dem Versuche mit Salpetersäure anstatt der Anilin- eine Strychninlösung nimmt, zeigt sich nach dem Unterschichten von Schwefelsäure die Berührungsfäche nicht oder doch nur äusserst schwach gelblich gefärbt. Dagegen sieht man wieder beim Brucin die Färbung eintreten. Anilin und Paratoluidin werden aus der Lösung ihrer Chloride durch Natriumphosphat gefällt, Orthotoluidin nicht.

Metatoluidin giebt ein sehr schwerlösliches Nitrat und Chlorid.

Als *Corpus delicti* kann eine Probe des nach dem Verdunsten der Aetherlösung hinterbliebenen Anilins resp. Toluidins eingeliefert werden.

§. 271. Auch das Chinolin hat in der neueren Zeit eine gewisse Bedeutung — zunächst schon als Medicament — erlangt, so dass es angezeigt ist, einige Bemerkungen über dasselbe einzuschalten Ueber seine Wirkung vergl. Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 14, p. 1769.

<sup>1)</sup> Neues Repert. f. Pharm. Bd. 17, p. 570.

Chinolin bildet eine farblose ölige, lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, bei 228° siedend, beim Aufbewahren im Lichte dunkel werdend. In Wasser ist es schwer löslich und darin untersinkend, mit Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform mischbar. Mit Säuren bildet es schwer krystallisirende Salze, von denen in der Therapie namentlich das Tartrat und das Salicylat benutzt werden. In den Lösungen seiner Salze bewirken kohlen saure Alkalien und Ammoniak Niederschläge, welche im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich sind.

Dass sich Chinolin ähnlich dem Nicotin und Coniin aus ammoniakalischer Lösung durch Petroläther, Benzin und Chloroform ausschütteln lässt, wurde durch Versuche in meinem Laboratorium bewiesen. Beim Verdunsten mit ätherischer Salzsäure giebt es meistens amorphes Chlorhydrat. Sehr charakteristisch ist das Doppelsalz mit Platinchlorid, welches sich bei Verdünnung 1:1000 in ziemlich grossen Krystallnadeln ausscheidet, aber in siedendem Wasser wieder löst. In Alkohol und Chloroform sind die Krystalle schwer löslich. Mit Amyljodid bildet Chinolin Cyanin. Mit Jodjodkalium und Phosphormolybdänsäure soll Chinolin nach Donath aus Verdünnungen 1:25000, mit Pikrinsäure bei 1:17000, mit Quecksilberchlorid bei 1:5000, mit Kaliumquecksilberjodid bei 1:3500 (krystallinisch) gefällt werden. Ferrocyankalium soll die Lösung (1:1000) röthlich färben und auf Zusatz von Mineralsäure soll dann ein röthlich gelber, später krystallinisch werdender Niederschlag entstehen. Ferridcyankalium soll erst in conc. Lösungen krystallinischen Niederschlag entstehen lassen. Kaliumbichromat fällt krystallinisch. Gerbsäure und Eisenchlorid sollen nicht fällen, Schwefel- und Salpetersäure keine Farbenreactionen geben. Dagegen färben sich salz- oder schwefelsaure Lösungen käuflichen Chinolins mit Chlorwasser oder wenig Chlorkalk violett.

§. 272. Auch einige Abkömmlinge des Chinolins sind als Antipyretica neuerdings in die Therapie eingeführt. Ich erwähne hier von diesen das Kairin (Oxychinolinmethylhydrür), Antipyrin (Dimethyloxychinizin) und Thallin (Tetrahydroparamethyloxychinolin oder Tetrahydroparachinaminol). Ersteres wurde vorzugsweise in Form seines salzsauren Salzes verwendet, welches als ein farbloses, in Wasser lösliches Pulver in den Handel gebracht wurde.

Bei Bearbeitung von Mischungen, welche Kairin enthalten, nach meiner Methode scheint dieses sich ziemlich leicht unter Einfluss von Ammoniak zu zersetzen, weshalb es besser ist, beim Ausschütteln, da Kairin aus saurer Lösung durch Petroläther, Benzin und Chloroform nicht erhalten werden kann, die Alkalescenz durch Natr. bicarbon. herbeizuführen. Aus alkalischen Lösungen kann es durch Petroläther gewonnen werden (ebenso durch Benzin und Chloroform).

Von Reactionen des Kairins sind folgende zu nennen. K. färbt sich mit Eisenchloridlösung violett und dann schmutzig dunkelbraun und die Mischung wird auf Zusatz von einem Tropfen conc. Schwefelsäure purpurroth. Mit Kaliumbichromat wird es violett. Mit Chlorkalksolution färbt sich Kairin roth, dann schmutzigbraun (Antipyrin

bleibt farblos); auf Zusatz von etwas Salzsäure wird die Mischung klar gelb (Antipyrin giebt weissgelben Niederschlag). Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt mit Kairin orangegelbe Mischung, dann schmutziggelben Niederschlag (Antipyrin giebt weissen Niederschlag).<sup>1)</sup> Mit Fröhde's Reagens färbt sich Kairin schwach violett, am Rande grün, dann hellblau. Uebergiesst man mit Fröhde's Reagens und giebt gleich Wasser hinzu, so färbt sich die Mischung olivengrün und dann allmählig schön rosa. Löst man in Wasser und giebt dann Fröhde's Reagens hinzu, so zeigt sich gleich Rosafärbung, die später in Himbeerroth übergeht. Löst man in Vanadinschwefelsäure und giebt gleich Wasser hinzu, so zeigt sich blut- und später kirschrothe Färbung, die auch in Wasserlösung durch das Reagens entsteht.

Nach Durchgang des Kairins durch den Thierkörper findet es sich theilweise unzersetzt in dem meistens tiefgrün gefärbten Harn wieder.

Antipyrin kommt als ein fast farbloses, sehr voluminöses Krystallpulver in den Handel, es schmeckt bitter, löst sich nach Schweissinger in 50 Th. Aether, sehr leicht in Wasser, schmilzt bei 113°, färbt sich bei höherer Temperatur roth, dann braun. Der rothe Rückstand nach dem Erhitzen ist in Alkohol und Chloroform löslich.

Antipyrin lässt sich aus saurer und alkalischer Lösung durch Benzin und besser noch durch Chloroform, nicht durch Petroläther ausschütteln. Es färbt sich in Berührung mit einer Eisenchloridlösung rothbraun (1:1000 sehr deutlich, selbst bei 1:20000 noch erkennbar); die Mischung wird auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure farblos (Unterscheidung von Kairin). Mit salpetriger Säure (2—3 Tropfen rauchende Salpetersäure mit wenig arseniger Säure) färbt sich Antipyrin in verdünnter Wasserlösung schön grün (1:1000, erkennbar selbst bei 1:10000). Erwärmt man die grüne Flüssigkeit und setzt dann noch rauchende Salpetersäure hinzu, so färbt sie sich blutroth, scheidet purpurfarbened, in Chloroform lösliches Oel ab. (Kairin färbt sich mit salpetriger Säure orangeroth). Jodjodkalium fällt aus Antipyrinlösungen rothgelben, in der Wärme löslichen Niederschlag (1:1000), Kaliumquecksilberjodid gelbe Krystalle (1:1000), Tannin weissen Niederschlag (1:1000), Zinnchlorür und Quecksilberchlorid (1:100) weissen, Pikrins. nur in conc. Lösungen gelben Niederschlag. Antipyrin löst sich in Vanadinschwefelsäure mit prachtvoll grüner Farbe. Im (mitunter dunkelbraunen) Harn von Patienten, welche Antipyrin gebraucht hatten, konnte Schweissinger dieses direct oder nach Behandlung mit Thierkohle durch die Reaction mit Eisenchlorid nachweisen. Im Körper verbreitet es sich schnell, so dass es in allen Organen nachweisbar.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Diese und die eben angegebenen Reactionen des Kairins hat Schweissinger — Arch. d. Pharm. Jg. 1884. p. 686 — beschrieben. Vergl. auch p. 281.

<sup>2)</sup> Blumenbach, Beitr. z. for. chem. Nachweis des Thallins und Antipyrins. Diss. Dorpat 1835.

Thallin<sup>1)</sup> wird besonders als Sulfat oder Tartrat verwendet. Ersteres ist in ca. 5 Th. kalten Wassers, ca. 100 Th. Alkohols, kaum in Aether löslich. Letzteres soll sich in ca. 10 Th. Wasser lösen und auch in Alkohol schwerer als das Tartrat löslich sein. Beim Ausschütteln saurer Thallinsulfatlösungen wurde nur ein geringer Uebergang in Benzin und Chloroform (rosa Rückstände) wahrgenommen. Aus der ammoniakalisch gemachten Lösung (rosa gefärbt) ging Thallin in Petroläther, leichter in Benzin etc. über. Wahrscheinlich wird auch hier die Alkalescenz besser durch Natr. bicarbon hervorgerufen.

In den Lösungen der Thallinsalze bewirkt Eisenchlorid (bis 1:100000) smaragdgrüne Färbung, die auch auf Zusatz von Schwefelsäure bleibt, durch Reductionsmittel verändert wird. Natriumthiosulfat macht die Lösung violett und weinroth, Zinnchlorür nach einiger Zeit rosaroth, Oxalsäure gelb, beim Erhitzen safranfarben. Auch Chromsäure und Bichromate, Quecksilberoxydnitrat, Chlor, Brom, Jod, Silbernitrat, Goldchlorid (1:100000), Kaliumeisencyanid veranlassen in Thallinlösungen grüne Färbungen (Ueberschuss zu vermeiden). Dämpfe von Salpetersäure, ranchende Salpetersäure, Schwefel- und Salpetersäure färben festes Thallin roth und braun. Pikrinsäure fällt aus Thallinlösungen gelben Niederschlag, auch die meisten übrigen Alkaloidreagentien fallen. Tannin und Quecksilberchlorid fallen nicht.

Nach Einführung in den Thierkörper per os wird Thallin ziemlich schnell resorbirt und ist dann auch in den Organen nachweisbar. Später wird es aber grossentheils oder vollständig zersetzt, so dass es nicht immer mit Sicherheit im Harn nachgewiesen werden kann. In diesem kommt vorzugsweise ein Zersetzungsprodukt vor, welches ihn dunkelgrünbraun färbt. Dies Produkt kann durch Petroläther aus saurer Lösung ausgeschüttelt werden und hinterbleibt nach Verdunstung als dunkelgrüner Rückstand. Der Fäulniss widersteht Thallin und Antipyrin eine Zeit lang ziemlich gut. (Vergl. die oben citirte Dissertation Blumenbach's und meinen Aufsatz im Jg. 1886 der Pharm. Ztschr. f. Russland.)

Antifebrin (Acetanilid), welches gleichfalls neuerdings in der Therapie Eingang gefunden hat, ist in 189 Th. Wasser, 4 Th. Alkohol und leicht in Aether löslich. Es soll schon aus saurer Lösung durch Aether und Chloroform ausgeschüttelt werden. Nach Yvon soll es nicht unverändert in den Harn übergehen, nach Vulpius aber aus diesem sich ausschütteln und in Krystallen gewinnen lassen, wenn man zuvor mit Salzsäure gekocht hat. Antifebrin giebt, mit wenig Kalilauge und Chloroform gelinde erhitzt, den Geruch des Isocyanphenyls, beim Kochen mit Kalilauge Anilin, das durch Chlorkalk nachgewiesen werden kann; erwärmt man mit ca. 4 CC. conc. Schwefelsäure und überschichtet nach dem Erkalten mit Chlorwasser, so zeigt sich gleichfalls die violette Anilinreaction, die von Antipyrin nicht ge-

<sup>1)</sup> Vulpius — Arch. f. Pharm. Jg. 1884, p. 240.

liefert wird (Schlosser). Mit Quecksilberoxydulnitrat wird es grün (Yvon), mit Phenollösung und Chlorkalksolution ziegelroth, dann mit Ammoniak blau (Indopheum, nach Vulpius noch mit 0,2 Milligr. zu erlangen).

§. 273. Das Picolin, von welchem stark giftige Wirkungen bei Warm- und Kaltblütern beobachtet worden sind<sup>1)</sup>, lässt sich aus saurer Lösung durch Petroläther, Benzin, Chloroform nicht ausschütteln; aus ammoniak. wird es schon durch Petroläther aufgenommen. Mit äth. Salzsäure verdunstet, giebt es an Zimmerluft amorphen Rückstand, der erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch wird und der stark aromatisch riecht. Mit Platinehlorid giebt Picolin ein in Wasser leicht lösliches, in Alkohol schwer lösliches Doppelchlorid, welches leicht krystallisirt.

Vom Pyridin, das ja ein aus vielen Alkaloiden abscheidbares Zersetzungsprodukt darstellt, möge hier bemerkt werden, dass es von Hunden zu 1 Grm. täglich lange ohne Schaden ertragen wird (W. His), dass es im Harn unzerstört nicht wiederzufinden war, aber als Methylpyridylammon abgeschieden werden soll.

Pyridin wird aus saurer Lösung nicht, aus alkalischer wohl durch Petroläther, Benzin und Chloroform ausgeschüttelt und hinterbleibt beim Verdunsten seiner Ausschüttelungen mit äth. Salzsäure an Zimmerluft als hygroskop. Masse, die aber über Schwefelsäure krystallinisch (doppelbrechend) wird. Aus säurefreien Lösungen 1:4000 wird es durch Kaliumwismuthjodid (N. in verd. Schwefelsäure löslich), aus solchen Lösungen 1:2000 durch Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure gefällt (Niederschläge in verd. Schwefelsäure nicht löslich), bei 1:1000 durch Jodjodkalium und Brombromkalium (N. in verd. Säure nicht löslich), durch Goldchlorid (N. in verd. Säure leicht löslich) und — nach kurzer Zeit krystallinisch — durch Pikrinsäure gefällt. Bei 1:500 geben Kaliumkadmiumjodid und Gerbsäure Fällungen, nicht aber Platinchlorid und Kaliumquecksilberjodid. Mit conc. Schwefelsäure, Vanadinschwefelsäure und Fröhde's Reagens werden keine Farbenreactionen erhalten.

Saccharin (Orthosulfaminbenzoësäure) lässt sich aus sauren Wasserlösungen nach C. Schmidt durch Aether und Mischungen desselben mit gleichem Volum Petroläther ausschütteln. Es hinterbleibt beim Verdunsten der Ausschüttelungen als farblose Masse (mitunter krystallinisch), in 400 Th. kaltem und 28 Th. warmem Wasser, in 50 Th. Weingeist löslich, in Wasserlösung 1:50000 noch süß schmeckend. Löst man nach Pinette das Saccharin in Natronlauge und verdunstet man wieder, um schliesslich bei 250° den Rückstand zu erhitzen, so muss die in Wasser wieder gelöste Schmelze nach dem Sättigen mit verd. Schwefelsäure die Reactionen der Salicylsäure (§. 608) geben.

Ueber den Nachweis von Urethan vergl. Jacquemin im Ch. Ctrbl. Jg. 1886, p. 743.

<sup>1)</sup> Oechsner de Conigk und Pinet im Bullet. de la Soc. chimique de Paris. T. 39, p. 113.

## T a x i n.

§. 274. Das Taxin kann nach Marmé als der toxische Bestandtheil des Eibenbaumes (*Taxus baccata*) angesehen werden.<sup>1)</sup> Vergiftungen mit den Blättern und Früchten<sup>2)</sup> dieser Pflanze sind mehrmals beobachtet worden.

Marmé beschreibt das Taxin als in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol löslich, in kaltem Wasser kaum, in Petroläther nicht löslich, stark alkalisch, ziemlich leicht krystallisirend. Ich konnte es aus saurer Lösung nicht durch Petroläther und Benzin, spurweise durch Chloroform, aus alkalischer Solution durch Petroläther nur in Spuren, durch Benzin und Chloroform leicht isoliren. Aus Benzin-ausschüttelungen gewann ich es krystallinisch.

Von Identitätsreactionen kann ich nur die von Marmé angegebene mit conc. Schwefelsäure, welche roth löst, angeben. Daneben wäre hervorzuheben, dass das Taxin zwar mit den meisten Fällungsmitteln schon bei starker Verdünnung gefällt wird, dass es aber mit Platin-, Gold-, Quecksilberchlorid und Kaliumplatinocyanür auch aus concentrirteren Lösungen nicht niedergeschlagen wird. Auf die Leichtlöslichkeit der betr. Verbindungen hat gleichfalls Marmé aufmerksam gemacht.

In sauren Petrolätherausschüttelungen wird man bei Bearbeitung von Mischungen, welche Taxusblätter enthalten, mitunter geringe Mengen des in diesen vorhandenen äth. Oeles finden.

## C o l c h i c i n.

§. 275. Der wirksame Stoff der Colchicumknollen und Colchicumsamen (von *Colchicum autumnale* L.), die beide in der Medicin angewendet werden (*Vinum*, *Acetum*, *Tinctura Colchici* etc.). In den sogenannten Hermodactylen habe ich kein Colchicin aufgefunden.

Vergiftungen von Personen mit Colchicumwein sind mehrmals vorgekommen. Eine Beschreibung der dabei beobachteten Symptome siehe Archiv für Pharmacie, Bd. 131, p. 1.<sup>3)</sup> Auch bei mit Colchicin vergifteten Thieren zeigen sich ähnliche locale Wirkungen wie beim Aconitin etc. Die Resorption erfolgt langsam, ein nicht geringer Antheil bleibt im Darne und wird mit den Faeces entfernt. Das ins Blut gelangende Gift wird theilweise durch den Harn excernirt. Da die Wirkungen des Colchicins sich nur langsam entfalten, wird man oft nach dem Tode das Alkaloid nicht mehr im Magen, Blute,

<sup>1)</sup> Jahresb. f. Pharm. Jg. 1876, p. 93.

<sup>2)</sup> Wie es scheint, enthält das Fruchtfleisch reifer Früchte kein Taxin und kommt es bei Genuss der Früchte darauf an, ob die Samen, welche Taxin führen, zerbissen waren oder nicht. In letzterem Falle dürften schlimmere Folgen ausbleiben. Vergl. Arch. f. Pharm. Jg. 1878, B. 12, H. 2.

<sup>3)</sup> Ueber andere Vergiftungen siehe Husemann's Toxicologie, auch namentlich noch das später erschienene Supplement zu derselben. Berlin, Reimer, 1866.

der Leber antreffen. Dickdarm, Faeces, Harn, Nieren gewähren bei einer Untersuchung die meisten Aussichten, das Gift zu finden.<sup>1)</sup>

§. 276. Das Colchicin geht schon aus der sauren wässrigen Lösung in Chloroform und Amylalkohol über und es wird die Extraction durch diese Lösungsmittel allmählig vollständig erreicht. Besonders zu empfehlen ist als Lösungsmittel Chloroform. Einige fremde Substanzen kann man zuvor durch Ausschütteln mit Petroleumäther fortschaffen. Beim Verdunsten der Lösungen hinterbleibt Colchicin als gelblich gefärbte amorphe Masse. In manchen Fällen wird man direkt diesen Rückstand benutzen können, um die nöthigen Identitätsreactionen anzustellen.

§. 277. Bei dem oben erwähnten Berliner Vergiftungsfall bediente sich Wittstock folgenden Verfahrens, um das Gift abzuscheiden. Der Mageninhalt wurde mit grossen Mengen Alkohols, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, gemischt, gut durchgeschüttelt, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat bei 37° zur Syrupsdicke abgedunstet. Der Verdunstungsrückstand wurde in destillirtem Wasser gelöst, das abgeschiedene Fett etc. abfiltrirt, das Filtrat vorsichtig abgedunstet, aus dem hier bleibenden Residuum fremde Stoffe durch Zusatz von Alkohol und Filtration abgetrennt und zur Syrupconsistenz verdunstet. Die syrupdicke Flüssigkeit wurde in destillirtem Wasser aufgenommen, filtrirt, bis auf 30 Grm. abgedunstet. 2 Grm. gebrannte Magnesia zugesetzt und 90 Grm. Aether zugefügt. Nach hinreichender Einwirkung des Aethers wurde dieser wieder abgehoben und an der Luft der freiwilligen Verdunstung überlassen. Auch der hier bleibende Rückstand wurde noch einmal in Wasser aufgenommen, die Lösung des Alkaloides von ungelöst gebliebenen Fetten abfiltrirt, das Filtrat verdunstet. Der Rückstand gab die für Colchicin wichtigen Reactionen mit Gerbsäure, Platinchlorid, Jodtinctur etc.

Schacht hat bei derselben Gelegenheit aus Tinctura seminum Colchici das Alkaloid nach der Stas'schen Methode in Form eines gelben firnissartigen Rückstandes erhalten, der die für Colchicin charakteristischen Eigenschaften besass (jedenfalls hat er aber grossen Verlust gehabt).

Nachdem Tjadem-Moddermann, Geldern und Dannenberg darauf aufmerksam gemacht, dass man bei Untersuchung von Bier nach der Stas'schen und nach meiner Methode eine Alkaloidmasse gewinnen könne, welche, wie namentlich Dannenberg sagt, zu Verwechslung mit Colchicin Anlass geben kann (sie soll sich mit Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure roth färben), habe ich Versuche gemacht, das etwa aus Bier isolirte Colchicin von diesem „Bieralkaloid“ zu befreien. Ich benutzte dabei die später in §. 330 zu besprechende Methode und fand speciell zur Beseitigung des Bieralkaloides folgende beiden Wege geeignet.

1) Wie schon Dannenberg proponirte, wurde das durch Chloroform isolirte Alkaloid in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, wieder mit Gerbsäure das Colchicin gefällt, der abfiltrirte Niederschlag mit Bleioxyd innig gemengt, mit verd. Weingeist gekocht, wieder filtrirt, das Filtrat verdunstet und der Rückstand zur Reaction auf Colchicin benutzt.

2) Das durch Chloroform isolirte Alkaloidgemenge wurde mit Wasser aufgenommen, nach dem Filtriren nochmals mit Chloroform ausgeschüttelt und diese Proedur noch 1—2mal wiederholt, wobei das Bieralkaloid allmählig zersetzt und für Wasser unlöslich, also abgeschieden wurde.

Neuerdings hat (§. 163) Baumert in einer Leiche (22 Monate nach dem Tode) durch Ausschüttelung saurer Auszüge mit Aether ein gelbes, scharf-

<sup>1)</sup> Vergl. „Beitr. z. gerichtl. Chem.“, p. 79 u. Speyer, „Beitr. z. ger. chem. Nachweis v. Colchicin“. Dissert. Dorpat 1870, sowie Hertel, „Darstellung des Colchicins und Beziehungen desselben zum Colchicein“. Diss. Dorpat 1881 und Dragendorff, „Herbstzeitlose im Bier“. Frankfurt. Adelman 1877.

schmeckendes Ptomain aufgefunden, welches gegen Gruppenreagentien wie Colchicin reagirte — aber auch mit Platinchlorid und Pikrinsäure gefällt wurde. Brieger erklärte diesen Körper, welcher gegen Millon's Reagens wirkte, für ein Pepton. Baumert konnte mittelst der eben besprochenen Methode unter Anwendung von Gerbsäure und Bleioxyd das Ptomain fortschaffen. Uebrigens liess sich dasselbe auch durch Benzol aus saurer Lösung ausschütteln (ebenso durch Chloroform und durch Amylalkohol, nicht durch Petroleumäther). Da nun reines Colchicin nicht in Benzol übergeht (es unterscheidet sich dadurch von dem in Wasser schwer löslichen krystall. Colchicein), so würde in diesem Verhalten ein Unterschied zwischen dem Ptomain und Colchicin vorliegen. Zur weiteren Charakteristik des von Baumert isolirten Ptomains kann dienen, dass es durch Schwefelsäure gelb, durch Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. schmutzig roth, kaum violett, dann carminroth gelöst und in letzterer Lösung mit Wasser gelb, mit Natron orange wurde. Die später zu erwähnende Eisenchloridreaction des Colchiceins theilte das Ptomain nicht.

Schon vor Baumert hatte auch Liebermann einen colchicinartigen Körper aus faulen Leichen durch Ausschüttelung saurer Auszüge mit Aether isolirt.

§. 278. Von den Eigenschaften des Colchiceins sind folgende hervorzuheben:

Es wird beim Verdunsten von alkoholischer und ätherischer Lösung meist als gelblich amorphe Masse erhalten. Bei 145° schmilzt es, ohne Wasser abzugeben, zu brauner, erkaltet, glasiger Masse. In Wasser löst es sich in jedem Verhältnisse zu neutral reagirender Lösung. Es löst sich leicht in Weingeist. Reines Colchicin soll sich nach Hübler nicht in Aether lösen.<sup>1)</sup> Nach meinen Erfahrungen ist es, wie gesagt, auch in Amylalkohol und Chloroform, aber nicht in Petroleumäther und Benzin löslich. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen, die Solutionen werden intensiv gelb gefärbt indem eine Zersetzung stattfindet. Kochen mit verdünnten Säuren, auch längere Einwirkung von Barytwasser in zugeschmolzenen Glasröhren bildet Colchicein.<sup>2)</sup> Colchicin verhält sich Basen gegenüber wie eine Säure.

Die charakteristischen Reactionen des Colchiceins sind z. Th. schon unter der Rubrik Gruppenreactionen mitgetheilt worden. Das Verhalten gegen rauchende und von salpetriger Säure freie Salpetersäure, gegen Schwefelsäure und Erdmann's Reagens ist besonders beachtenswerth.

Die Gelbfärbung mit Schwefelsäurehydrat tritt noch bei  $\frac{1}{20}$  Milligramm deutlich hervor. Schwefelsäuredihydrat wirkt noch bei  $\frac{1}{10}$  Milligramm gelbfärbend, Trihydrat bei  $\frac{1}{5}$  Milligramm und Tetrahydrat bei  $\frac{1}{2}$  Milligramm.

Die Farbenreaction mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. war bei  $\frac{1}{5}$  Milligramm noch deutlich (Verlauf ca. 8 Minuten), bei  $\frac{1}{10}$  spurweise erkennbar. Rauchende Salpetersäure gab schon bei  $\frac{1}{5}$  Milligramm schwache, bei  $\frac{3}{20}$  Milligramm keine Reaction mehr, auch war die Dauer bei grösseren Colchicinmengen nicht so lang, als wenn Säure von 1,4 angewendet wurde. Säure von 1,3 spec. Gew. gab

<sup>1)</sup> Vergl. Hübler, Pharm. Zeitschr. für Russl., Jahrg. 4, p. 245. — Geiger und Hesse, Annal der Pharm., Bd. 7, p. 274. — Walz, Neues Jahrb. f. Pharm., Bd. 16, p. 1 u. A.

<sup>2)</sup> Von einigen Seiten ist behauptet, dass das Colchicein in der Colchicumpflanze fertig gebildet vorkomme; Hübler bestreitet dies. In den Samen des Colchicum fand Hertel kein Colchicein, wohl aber einmal in frischen Knollen desselben.

gleichfalls die Reaction nicht so befriedigend, als die von 1.4. Die gelbgewordene Lösung in Salpetersäure färbt sich mit Kali roth (Struve).

Wurden Colchicinproben je in  $\frac{1}{2}$  CC. Schwefelsäurebihydrat gelöst und je mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, so wurde die Flüssigkeit sogleich grün, dann blau, violett und endlich blassgelb. Bei  $\frac{1}{10}$  Milligramm war die Reaction deutlich erkennbar. Man kann die gelbe Schwefelsäurelösung auch sogleich mit etwas Salpeterpulver versetzen. Ist hier die blassgelbe Färbung wieder eingetreten, so macht ein Zusatz von conc. Kalilauge dauernd ziegelroth (siehe oben).

Eisenchlorid bewirkt in den Lösungen des Colchicins dunkelgrüne Färbung. Salzsäure Lösung des letzteren wird beim Kochen mit Eisenchlorid schwarzgrün. Schüttelt man die gekochte Lösung mit Chloroform, so wird dieses granatroth oder braun oder fast undurchsichtig (Zeisel beobachtete bei 2,5 Milligr. in 2—3 CC. Flüssigkeit Rothfärbung).

Gerbsäure fällt noch  $\frac{1}{5}$  Milligramm Colchicin in Lösungen 1:2500. Der Niederschlag ist in Essigsäure leicht löslich. Goldchlorid fällt 0,5 Milligramm in Lösungen von 1:1000, Platinchlorid noch nicht in Solutionen von 1:55. Jodjodkalium lieferte noch Präcipitate mit Lösungen von 1:2500, ja selbst noch spurweise bei 3:10000. Kaliumwismuthjodid fällt  $\frac{3}{20}$  Milligramm in einer Verdünnung 3:10000 sehr deutlich. Durch Phosphormolybdänsäure werden noch  $\frac{3}{20}$  Milligramm, gleichfalls in Lösungen 3:10000, präcipitirt. Der Niederschlag verhält sich gegen Salpetersäure wie reines Colchicin (Struve). Kaliumkadmiumjodid, Kaliumquecksilberjodid, Quecksilberchlorid, Pikrinsäure und Ferrocyankalium füllen nicht oder doch erst in sehr concentrirten oder stark sauren Solutionen.<sup>1)</sup> Chlorwasser bringt in den wässrigen Lösungen des Colchicins gelben Niederschlag hervor, der sich in Ammoniak mit orange Farbe löst. Eine 6proc. Carbonsäurelösung bewirkt nach Hager weissen, in Säuren löslichen Niederschlag.

Dosen von 4 Milligramm wirkten bei der *Rana temporaria* (Winter 1869—70) bei subcutaner Application wenig; 10 Milligramm brachten erst in 18<sup>h</sup> und ohne charakteristische Symptome den Tod. Joly beobachtete ebenfalls erst nach 1—5 Ctgr., die im 4fachen Gew. Wasser gelöst waren, von fibrillären Muskelzuckungen begleiteten Tetanus. Vielleicht, dass man bei kleineren Säugethieren oder Vögeln mehr ausrichten könnte.

§. 279. Colchicin wird, wie gesagt, durch Einwirkung verdünnter Säuren etc. leicht in Colchicein ungesetzt, welches sich durch Krystallinität, Schwerlöslichkeit in Wasser und dadurch, dass

<sup>1)</sup> Lösungen des Colchicins in Wasser werden nach Struve unter Einfluss des Tageslichtes ziemlich schnell zersetzt, so dass sie keine allgemeinen Alkaloidreactionen mehr geben. Vergl. auch Hertel, der mehrere Zersetzungsprodukte nachgewiesen, aber auch dargethan hat, dass ein Theil derselben bei Thieren dem Colchicin gleich wirkt.

es sauren Lösungen schon durch Benzin entzogen wird, vom Colchicin unterscheidet. In den Wirkungen gleicht es dem letzteren. Bei Vergiftungen scheint es im Thierkörper, bei unseren Analysen während der Bearbeitung gelegentlich aus Colchicin hervorzugehen. Wir haben deshalb Ursache, auf Anwesenheit von Colchicin in Objecten der gerichtlichen Untersuchung Rücksicht zu nehmen. Die maassgebenden Farbenreactionen giebt Colchicin ähnlich wie Colchicin (auch mit Eisenchlorid). Von den gewöhnlichen Fällungsmitteln präcipitiren Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid, Goldchlorid, nicht aber die anderen beim Colchicin erwähnten.

### Solanin.

§. 280. Dieser giftige Bestandtheil der Kartoffelkeime kann auch in den Früchten des Nachtschattens (*Solanum nigrum* L.) und Theilen anderer Solanumarten<sup>1)</sup> (z. B. *mammosum*, *verbasifolium*, *sodomaeanum*, *Lycopersicum*) angenommen werden. Es findet sich ferner und zwar in Gemeinschaft mit einem mydriatisch wirkenden Alkaloide in verschiedenen *Scopolia*-Arten, z. B. *Scopolia orientalis*, *Scopolia atropoides* (§. 211 Anm.).

Da nur in demjenigen Stadium, in welchem die Kartoffeln keimen und vorzugsweise in den Keimen selbst dasjenige Quantum von Solanin vorhanden, welches nothwendig ist, um schädliche Einflüsse auf Menschen und Thiere auszuüben, so ist es erklärlich, dass Vergiftungen mit diesem Stoffe selten beobachtet worden sind. Jedemfalls liegen auch noch keine allseitig befriedigenden Studien über seine Wirkungsweise vor. So viel ist aber beachtenswerth, dass einzelne Thiere gegen das Solanin immun zu sein scheinen, man darf deshalb, wenn man einmal im Mageninhalte von Hausthieren dasselbe nachweisen kann, nicht ohne Weiteres auf Vergiftung mit diesem Stoffe schliessen.

Bei den Thierversuchen, welche ich durch Herrn von Renteln ausführen liess, konnte Solanin nach Einführung per os eine Zeit lang im Magendarmcanal nachgewiesen werden; die Leber schien es ziemlich lange zurückhalten zu können. Grossentheils wurde es im Darm-

<sup>1)</sup> In der *Solanum Dulcamara* L. und den von dieser Pflanze dem Arzneischatze gelieferten Stipit. *Dulcamarae* ist der Gehalt von Solanin, wenn überhaupt ein solcher schon unzweifelhaft angenommen werden darf, so gering, dass sie hier kaum Beachtung finden können. Ueber das in der *Dulcamara* vorhandene Dulcamarin habe ich keine Erfahrungen sammeln können. Nur soviel will ich hier sagen, dass man aus ammoniakalisch gemachten Auszügen der *Dulcamara* durch Amylalkohol (nicht Benzin und Petroleumäther) einen alkaloidischen Stoff gewinnen kann, der aus seinen Solutionen durch die gewöhnlichen Fällungsmittel niedergeschlagen wird und der sich in Fröhde's Reagens gelb und dann roth löst.

<sup>2)</sup> Vergl. darüber bei Husemann, ferner Carl. von Renteln, „Beitr. zur forens. Chemie des Solanin“. Diss. Dorpat 1881 und Dragendorff, Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1882.

tractus und im Blute in Solanidin umgesetzt, welches hier nachweisbar war und welches auch — am reichlichsten 24—48 Stunden nach der Application — im Harn und — in geringer Menge — auch in den Darmausscheidungen erkennbar war. Kommt Solanidin in reichlicher Menge im Harn vor, so wird dieser mitunter eiweisshaltig und alkalisch reagirend gefunden. Unter Einfluss der Fäulniss wird Solanin leicht gespalten; nach ca. 4 Wochen lässt es sich theilweise noch als Solanidin wiederfinden.

§. 281. In Bezug auf die chemische Abscheidung des Solanins ist besonders auf die Leichtigkeit hinzuweisen, mit der sich der Körper durch verdünnte und concentrirte Säuren spalten lässt. Schon kalte verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegen langsam zu Zucker und Solanidin<sup>1)</sup>, während kalte concentrirte Salzsäure Solanicin giebt. Kochen mit verdünnten Alkalilaugen erträgt das Solanin ohne Zersetzung. Ausserdem kann man das Solanin als leicht löslich in den meisten sehr verdünnten Säuren (und demnach auch die Salze desselben als löslich) ansehen, während das freie Alkaloid in Wasser fast unlöslich genannt werden muss. Es würde bei gerichtlich-chemischer Prüfung solcher Objecte, die neutral oder alkalisch reagiren, nicht zu vermeiden sein, dass man kurze Zeit mit Wasser und unter Zusatz von so viel Säure, dass gerade eine deutlich saure Reaction eingetreten, macerirt, auch wohl die Maceration noch ein zweites und drittes Mal in derselben Weise wiederholt. Jedenfalls muss die Säure in möglichst geringem Ueberschusse vorhanden sein und Wärme, sowie längere Dauer der Maceration vermieden werden. Für die weitere Bearbeitung nach meiner Methode ist zu beachten, dass Solanin in concentrirteren Alkohollösungen gelatinirt. Auch warmer Amylalkohol nimmt das Solanin zu vollkommen dünnflüssiger Lösung auf, die aber beim Erkalten so stark gelatinirt, dass bei einem Verhältnisse von mindestens 1:2000 das Gefäss mit der Gelatine ohne zu verschütten umgedreht werden kann. Aus weniger concentrirten Lösungen in gewöhnlichem Weingeist sowohl als in Amylalkohol scheidet es sich bei langsamem Erkalten mitunter in deutlichen Krystallnadeln ab.<sup>2)</sup> Auch das Solanidin theilt diese Eigenschaft, die Erscheinung würde also auch dann beobachtet werden, falls ein Theil oder alles Solanin durch Einfluss von verdünnten Säuren zerlegt wurde.

Ich habe mich überzeugt, dass eine saure Lösung von Solanin in verdünnter Schwefelsäure beim Schütteln mit Benzin und Chloroform nichts abgiebt. Auch aus der mit Ammoniak übersättigten wässrigen

<sup>1)</sup> Vergl. Kromayer im Arch. d. nordd. Apothekervereins. 1863. Bd. 104, p. 113 und Hilger in den Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 195, p. 317 (1879).

<sup>2)</sup> Kletzinsky macht auch (a. a. O.) darauf aufmerksam, dass Solaninlösung in Wasser sehr bald gelatinirt, falls man sie mit Ueberschuss von Ammoniak, etwas salpetersaurem Silberoxyd und Aetznatron, jedoch alle in solchen Mengen versetzt, dass anfangs kein Niederschlag entstehe.

Lösung geht das Solanin nicht in Benzin, Chloroform oder Petroleumäther über. Dagegen wird der alkalischen Lösung durch Amylalkohol Solanin entzogen. Man ersieht hieraus, dass bei Befolgung der für viele Alkaloide empfohlenen Abscheidungsmethode eine Verwechslung mit Solanin nicht zu befürchten ist. Salicin, das in einigen Reactionen dem Solanin gleicht, wird schon aus saurer Lösung durch Amylalkohol ausgeschüttelt (§. 194 Anm.).

§. 282. Nur bei der für Morphin empfohlenen Modification dieser Methode wird das Solanin in gleicher Weise wie das Morphin isolirt.<sup>1)</sup> Das so verschiedenartige Verhalten beider, wo sie in alkoholischer und amyalkoholischer Solution vorliegen, ferner ihre verschiedenen Reactionen gegen die früher besprochenen Gruppenreagentien machen eine Verwechslung beider fast unmöglich. Insoweit gleicht Solanin dem Morphin, als es in Aether unlöslich ist, doch ist wiederum für ersteres die so leichte Spaltbarkeit zu Solanidin beachtenswerth. Das durch Behandlung mit mässig concentrirter Salzsäure entstehende Solanidin ist in Aether leicht löslich, das beim Eindampfen mit Salzsäure aus Morphin sich bildende salzsaure Morphin ist in Aether unlöslich.<sup>2)</sup> Ich füge noch hinzu, dass Morphin aus ammoniakalischer Lösung auch durch Amylacetat ausgeschüttelt werden kann, während Solanin in dieses Lösungsmittel nicht übergeht (§. 232).

Dass die Spaltung des Solanins zu Solanidin vollendet sei, erkennt man an der Löslichkeit in Aether, auch an der Unlöslichkeit des Solanidins in concentrirter Salzsäure (die allerdings auch salzsaures Morphin schwer löst). Auch das zweite bei der Spaltung des Solanins entstehende Product, der Zucker, kann dazu dienen, die Gegenwart des Alkaloides wahrscheinlich zu machen, wenn man ihn durch seine reducirende Wirkung auf alkalische Kupferlösung etc. constatirt.

Solanidin kann auch aus saurer Lösung ausgeschüttelt werden und zwar spurweise schon durch Benzin, leichter durch Chloroform. Hierauf ist namentlich deshalb wohl zu achten, weil Solanin, wie schon gesagt wurde, sich im Thierkörper grossentheils in Solanidin umsetzt und weil auch die Möglichkeit nicht geleugnet werden kann, dass bei der Bearbeitung von Objecten einmal ein kleiner Theil des Solanins zu Solanidin zersetzt werden könnte. Glücklicherweise ist die Abscheidung des Solanidins in ziemlich reiner Form noch leichter als die des Solanins auf Grundlage der obigen Daten zu erreichen. Möglich auch, dass das Solanidin viel stärker wirkend wie Solanin

<sup>1)</sup> Dass dem so ist, davon konnte ich mich einmal bei Untersuchung des Mageninhaltes von Schweinen überzeugen, welche letztere unter verdächtigen Umständen gestorben waren. Nachdem ich fast den ganzen in §. 161 beschriebenen Gang durchgemacht hatte, ohne ein Alkaloid zu finden, erhielt ich schliesslich mit Amylalkohol einen alkaloidischen Rückstand, den ich als Solanin erkannte.

<sup>2)</sup> Vergl. auch Selmi in den Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 7. p. 80.

und dass Solamin erst dann so recht eigentlich giftig wirkt, wenn es sich zu Solanidin umsetzt.

§. 283. Das Solamin wird durch Verdunsten seiner Lösungen theils amorph, theils krystallinisch erhalten und zwar in letzterem Falle in langen nadel- oder haarförmigen Krystallen. Es schmilzt bei  $235^{\circ}$  C. Es löst sich in 8000 Th. heissem Wassers, 4000 Th. Aether, 500 Th. kalten und 125 Th. siedenden Alkohols. Der Geschmack des Solanins ist bitter, etwas brennend, seine Reaction schwach alkalisch. Seine Salze sind in Wasser löslich, unbeständig (beim Erwärmen scheiden sie meistens Solamin ab), sauer reagirend, auch in Alkohol leicht, in Aether aber schwer löslich.

Folgende Reactionen<sup>1)</sup> des Solanins sind besonders zu berücksichtigen:

1) Löst man Solamin in einigen Tropfen Selenschwefelsäure (8 CC. Wasser, 6 CC. reine conc. Schwefelsäure und 0,3 Grm. selensaures Natron) und erwärmt, bis die Flüssigkeit eben blassröthlich wird, so tritt bei ruhigem Stehen bei Zimmertemperatur bald eine schön rothe Färbung ein (selbst noch bei 0,000025 Grm. Solamin). Solanidin verhält sich ebenso (bis 0,00001 Grm.).

2) Behandelt man in ähnlicher Weise mit Alkoholschwefelsäure (9 CC. absol. Alkohol, 6 CC. conc. Schwefelsäure), so zeigt sich gleichfalls allmählig johannisbeerrothe Färbung (0,00005 Grm.). Auch diese Reaction wird vom Solanidin getheilt (0,00001 Grm.).

3) Die unter §. 159, 18 f. erwähnte Reaction mit Vanadinschwefelsäure wird bei kleinen Mengen des Solanins besser mit einer Lösung des Vanadates in 1000—2000 Th. Schwefelsäuretrihydrat, von der nur wenige Tropfen angewendet werden, ausgeführt (0,00001 Grm.). Letztere Mischung eignet sich auch besonders für den Nachweis kleiner Mengen Solanidins.

4) Nach Clarus soll Solamin mit concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali sich vorübergehend hellblau und dann grün färben, eine Reaction, die aber hinsichtlich der Empfindlichkeit lange nicht mit derjenigen des Strychnins concurriren kann. Bei 0,0001 Grm. sieht man nur grüne Färbung.

5) Nach Helwig giebt eine Spur Solamin, mit ganz verdünnter Schwefelsäure (1:100) gelöst und auf dem Objectträger nicht völlig zur Trockne verdunstet, einen krystallinischen Rückstand (vierseitige Säulen). Wird diese noch feuchte Masse allmählig erwärmt, so färbt sie sich leicht roth, später purpur-, endlich braunroth. Beim Erkalten wird die Masse violett, dann schwarzblau, endlich grün. In der gefärbten Masse lässt das Mikroskop farblose Krystalle erkennen. Auch mit Phosphor- und Arsensäure soll nach Selmi Solamin roth werden.

Auf das Verhalten gegen Schwefelsäure allein und Schwefelsäure-Bromwasser will ich hier nochmals hingewiesen haben. Gesättigte Lösung von Jod in reinem Wasser, die an sich hellbräunlich gefärbt ist, wird nach Otto mit verdünnten Solaminlösungen dunkel-

<sup>1)</sup> Ueber mikrochem. Nachw. d. S. siehe Saarschmidt in Ch. Centrbl. Jg. 1884, p. 330.

braun (1:2000). Zu den früher schon erwähnten Reactionen des Solanins fügt Hager noch die Bemerkung hinzu, dass Pikrinsäure und Gerbsäure diesen Körper zwar aus neutralen Lösungen nicht, wohl aber aus angesäuerten fällen. Kocht man das Solanin mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein, so fällt nach der Filtration Phosphormolybdänsäure einen Niederschlag, welcher von Ammoniak blau gefärbt und theilweise gelöst wird.

Kaliumwismuthjodid trübt Solaninlösungen noch bei einer Verdünnung 1:1500 (Solanidin 1:2000), Kaliumquecksilberjodid bei 1:10000 noch nicht (Solanidin bei 1:2000), Phosphormolybdänsäure und Tannin 1:2000 (auch Solanidin), Goldchlorid 1:1000 (erst nach längerer Zeit), Brombromkalium, Pikrinsäure, Kaliumkadmiunjodid, Quecksilberchlorid 1:1000 noch nicht.

Selmi macht ferner darauf aufmerksam, dass Kaliumplatinjodid in essigsaurer Lösung beim Solanin weinrothe Färbung, beim Solanidin rothen Niederschlag giebt, dass Kaliumgoldjodid solche Lösung des Solanins bräunt, des Solanidins gelb färbt, resp. fällt, dass Natriumgoldhyposulfit Solanidin weiss fällt, Bleitetrachlorid mit Solanin weisse säulenförmige Krystalle, mit Solanidin weissen Niederschlag bildet, endlich dass Manganoxydsulfat aus essigsaurer Lösung des Solanins gelborangen Niederschlag fällt, Solanidinlösungen aber nur entfärbt.

Alle diese Reactionen gelingen zwar mit reinen Präparaten, aber nicht immer mit den aus Leichentheilen abgetrennten.

Selmi behauptet weiter, dass geringe Mengen von Platinechlorid purpurroth färben, ebenso Phosphorsäure und Molybdänsäure und bromirte Bromwasserstoffsäure, die aber auch beim Verdunsten der Lösung nadelförmige Krystalle liefert.

Das Solanidin ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Es krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln oder (aus Aether) in vierseitigen Prismen. Schmelzpunkt 200° C. Es sublimirt bei raschem Erhitzen theilweise ohne Zersetzung. Geschmack bitter. Reaction etwas stärker alkalisch als Solanin. Solanidin giebt besser ausgebildete (theilweise krystallinische) Salze als Solanin. Die alkoholische salzsaure Lösung wird durch Platinechlorid gefällt.

§. 284. Soll einmal eine Vergiftung mit einer der im Anfang bezeichneten Scopoliaarten dargethan werden, so wäre auf das gemeinschaftliche Vorkommen von Solanin und dem mydriatischen Alkaloid, welches nach Art des Atropins nachgewiesen werden kann, und die fluoescirende Substanz zu achten.

In Bezug auf die Frage nach dem Solaningehalt der Kartoffeln bemerke ich, dass dieser im Mai und Juni (überwinterte K.) an grössten ist. Er macht sich auch dann am meisten in den Keimen, weniger in den Schalen, sehr unbedeutend im Fleische der Kartoffel geltend. Beim Abkochen der Kartoffel mit Wasser geht fast alles Solanin in die Flüssigkeit. Speisen aus Kartoffeln würden nur dann etwas mehr Solanin enthalten, wenn sie aus ungeschälten Kartoffeln bereitet und wenn diese nicht zuvor mit Wasser abgekocht, resp. vom Wasser getrennt worden sind. Auch in Brauntweinschlempe ist Solanin nachgewiesen worden.

## Anhang.

## Ueber einige Theerfarben.

§. 285. **Anilinfarben** oder Theerfarben nennen wir eine Anzahl rother, blauer, violetter und grüner<sup>1)</sup> Verbindungen, die man aus dem Anilin und verw. Subst. darstellen lernte, und die ihrer lebhaften Färbung halber bald eine weite Verbreitung gefunden. Im Handel kommen diese Farben, je nach der bei der Bereitung eingehaltenen Methode und der dadurch bedingten Nuance in ihrer Färbung, wiederum unter sehr verschiedenen Bezeichnungen vor.

§. 286. Was die Wirkung dieser Stoffe auf den thierischen Organismus angeht, so sind wir über dieselbe, d. h. die der wichtigeren, ungenügend und über diejenige der selteneren zum Theil gar nicht unterrichtet. Es muss hier zunächst darauf hingewiesen werden, dass ein Theil der hier vorliegenden Farben mit Hülfe giftiger Metallverbindungen<sup>2)</sup> (des Arsens, Quecksilbers, Zinns etc.) bereitet wird und dass die im Handel vorkommenden Sorten mitunter geringen Rückhalt desjenigen Metalles zeigen, welches bei seiner Darstellung angewendet worden. Einzelne rothe Farben können als arsensaures Salz des Rosanilins bezeichnet werden. Allerdings ist es gelungen, Anilinfarben herzustellen, die kein giftiges Metall enthalten. Da diese letzteren theurer, als die gewöhnlichen Sorten sind, darf es nicht Wunder nehmen, wenn nicht überall, wo man Anilinfarben zum Färben von Liqueuren, Confituren etc. benutzt, solche unschädliche Sorten gewählt werden. Es würde also zunächst, wo man bei einer gerichtlichen Untersuchung die Anwesenheit von Anilinfarben annehmen kann, zu prüfen sein, ob von den bei der Darstellung benutzten Metallen anwesend sind. Abgesehen von der Möglichkeit einer Vergiftung durch diese, hat man nun aber auch behauptet, dass die Anilinfarben als solche schädliche Wirkungen ausüben. Wenn nun auch Sonnenkalb für eine Anzahl dieser Farben nachgewiesen, dass sie unschädlich sind, so liegen doch andererseits Erfahrungen vor, bei denen nicht alle im Handel vorliegenden (metallfreien) Theerfarben als gefahrlos für die Gesundheit erkannt wurden.<sup>3)</sup> Ob, wie es wahrscheinlich, eine gesundheitsgefährliche Aeusserung derselben durch fremde Verunreinigungen des Farbstoffes bedingt sei, oder ob die Wirkung dem Farbstoffe selbst innewohne, ist hier gleichgültig.

<sup>1)</sup> Ziemlich weite Verbreitung haben bisher auch das Anilingelb (Chrysanilin), Anilinorange, Anilinbraun (Havanabraun) und Anilinschwarz gefunden.

<sup>2)</sup> Diese sind denn auch vorzugsweise die Ursache, wenn die Abfälle von Theerfarben-Fabriken sich mehrfach gesundheitsnachtheilig erwiesen haben. Im Jahre 1886 wurde noch eine Vergiftung in der Literatur besprochen, für welche der bei der Darstellung von Anilin mit arsenhaltigem Material entstandene Arsenwasserstoff die Ursache war.

<sup>3)</sup> Nach Cazeneuve und Léprie ist Safranin und Methylenblau giftig, Bordeauxroth, Ponceau B., Orange I, Fuchsin S. (Sulfosäure) fand er nicht giftig. Safransurrogat (Dinitrokresol) ist gleichfalls giftig, nicht giftig soll Martiusgelb sein.

So lange wie wir es nicht vollständig in unserer Hand haben, alle diese Farbstoffe in unschädlicher Form darzustellen und so lange wir nicht sicher sind, dass nur unschädliche Sorten im Handel existiren, hat der Gerichtsarzt und Chemiker Veranlassung, bei vorkommenden Vergiftungen sie im Auge zu haben.

§. 287. Glücklicherweise sind die Eigenschaften dieser Stoffe so charakteristisch, dass sie wohl kaum einmal übersehen werden können. Ihre intensiven Färbungen, die sie dem Inhalte des Magens und Darmes, den Faeces, dem Harne und Schweisse mittheilen, werden schon in der Mehrzahl der Fälle keinen Zweifel aufkommen lassen. Grössere Schwierigkeiten wird es haben, den Farbstoff aus diesen Gemengen wieder vollständig abzuscheiden. Denn wenn auch alle hier vorliegenden Farben in Alkohol löslich sind, so würden bei einer Extraction des Objectes mit dieser Flüssigkeit auch viele fremde Stoffe aufgenommen werden, von denen nach Verdunstung des Weingeistes aus dem Rückstande nur ein Theil mittelst Wasser fortgeführt werden könnte, und es würde ferner ein Theil der Substanz an den gleichzeitig im Objecte vorhandenen organischen Stoffen so fest haften, dass selbst kochender Alkohol sie nicht davon trennen könnte. Gleiches gilt vom Amylalkohol, der namentlich Anilinroth aus Confituren etc. auszieht. Aus mit Fuchsin gefärbter Wurst hat Reichardt den Farbstoff mit Alkohol isoliren können. Zur Unterscheidung von Blutfarbstoff dient die Entfärbung, welche Säuren und Alkalien in weingeistiger Fuchsinlösung bewirken. In mit Fuchsin gefärbten Zuckersäften sah Puscher sich Wolle bleibend rosa färben, während aus dieser der Farbstoff der Früchte durch Wasser wieder ausgewaschen werden konnte. Die grösste Schwierigkeit wird es machen, nachzuweisen, dass der vorliegende Farbstoff wirklich ein giftiger genannt werden kann. Physiologische Versuche werden hier meistens nur dann möglich sein, wenn von der Substanz, die angeblich zur Vergiftung gedient hat, ein Rest geblieben, den man zu diesen Versuchen verwenden kann. Die Identität der abgeschiedenen Probe mit einer der im Handel zugänglichen Anilinfarben kann häufiger durch die spektroskopische Vergleichung annähernd gleich concentrirter Lösungen nachgewiesen werden.<sup>1)</sup>

§. 288. Hierzu kann ich nun auf Grundlage einiger Versuche, die ich z. Th. in den „Beiträgen zur gerichtl. Chemie“ niedergelegt habe<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> Vergl. Geissler, „Die Anilinfarbstoffe“. Dorpat, Karow. 1865. Andern Bearbeitungen über die Reactionen der in neuerer Zeit so sehr vermehrten Theerfarben, namentlich auch für den Fall, dass die Farben auf Zeugen erkannt werden sollen, finden sich z. B. in Schultz, „Die Chemie des Steinkohlentheers“ (Braunschweig, Vieweg 1882), auf die ich hier besonders aufmerksam machen will. Ebenso verweise ich in Bezug auf das spektroskopische Verhalten auf Gänge, „Optik in der Chemie“. Speciell für Wein- und ähnliche Untersuchungen citire ich Arata, Ch. Centrbl. Jg. 1887, p. 583, Hertz, Schwoiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1887, N. 11 u. 12 u. Ch. Ctrbl. Jg. 1887, p. 309, Witt, Ch. Centrbl. Jg. 1886, p. 297.

<sup>2)</sup> St. Petersburg 1872, p. 298.

behaupten, dass schon bei Digestion der gewöhnlichen Untersuchungsobjecte mit schwefelsäurehaltigem Wasser Auszüge gewonnen werden, die einen Theil der Farben enthalten und aus denen derselbe durch ähnliche Schüttelversuche, wie ich sie zur Untersuchung auf Alkaloide anwende, zu isoliren ist. Indem ich auf die eben citirte Beschreibung meiner Versuche verweise, will ich hier die auf Grundlage neuerer Versuche vervollständigten Resultate zu einem kurzen Resumée zusammenstellen. Unter „schwefelsäurehaltiger Lösung“ verstehe ich einen Auszug, wie er bei dem in §. 161 angegebenen Verfahren zu Schüttelversuchen benutzt wird und unter „ammoniakalischer Lösung“ die Flüssigkeit, welche, nachdem sie sauer mit den Schüttelflüssigkeiten behandelt war, ammoniakalisch gemacht worden.

Anilinroth<sup>1)</sup> ist in schwefelsäurehaltiger Lösung missfarben roth. Letztere giebt an Petroläther und Benzin nichts, an Aether und Chloroform Spuren des Farbstoffs ab, die erst beim Verdunsten des Lösungsmittels ihre rothe Färbung zeigen. Amylalkohol entzieht das Anilinroth leicht, färbt sich roth und hinterlässt beim Verdunsten grünschillernden Rückstand. Die ammoniakalische Lösung ist fast farblos, giebt an Petroläther nur Spuren einer fluoresc. Substanz ab, mehr derselben findet sich in der gelben Benzinausschüttelung, deren Verdunstungsrückstand roth. Aether und Chloroform färben sich beim Ausschütteln bläulich und liefern rothen Rückstand, Amylalkohol wird tiefroth und hinterlässt blaurothes Residuum. Anilinroth löst sich in conc. Schwefelsäure gelb, Salpetersäure (1,2) grün, dann braun werdend, beim Verdünnen wieder grün, Aetzammon anfangs rothviolett, später fast farblos werdend. In Lösung mit verd. Schwefelsäure giebt Jodjodkalium grünliche Färbung, Kaliumwismuthjodid kaum einen Niederschlag, Kaliumquecksilberjodid violetten, Gerbsäure keinen Niederschlag.<sup>2)</sup>

Safranin geht aus saurer Lösung in P. nicht, in B. und C. nur spurweise, in Am. reichlich über, denselben weinroth färbend. Aus ammoniak. Solution wird es durch P. nicht, durch B., C., Am. reichlich aufgenommen und diese Ausschüttelungen sind weinroth.

Anilinviolett färbt saures Wasser kaum, in demselben suspendirt, geht es in P. und B. nicht, in Ae. schwer (lila Lösung), in C. noch schwerer, in Am. leicht über (violette Lösung, reichlich schillernder Rückstand). Die ammoniak. Lösung ist fast farblos und verhält sich gegen P., B., Ae., C., Am. ziemlich wie Anilinroth, nur sind die Ausschüttelungen, resp. deren Rückstände violett. Anilinviolett wird von S. gelb bis braun, von N. braun, dann smaragdgrün, NH<sup>3</sup> anfangs violett, später farblos werdend, gelöst. JJK. giebt grünliche Färbung, KWJ. schwärzliche, KQJ. blaue Fällung.

<sup>1)</sup> Fuchsin und verw. Farbstoffe geben nach Curtmann (Ztschr. f. anal. Ch. Jg. 1887, p. 555), wenn sie im Wein vorhanden sind, beim Erwärmen desselben mit Kali und Chloroform Isonitrilgeruch. Methylviolett und Chrysanilinsalze verlangen vorheriges Erwärmen mit Säuren, Rosanilinsulfosäure Digestion mit Kallilauge. Die meisten Anilinfarben, ebenso echter Weinfarbstoff, werden bei 5 Minuten langem Schütteln von 50 CC. Wein mit 50 Grm. Mangan-superoxyd absorbirt, so dass das angesäuerte Filtrat farblos oder gelblich erscheint, Sulfofuchsin wird nicht absorbirt und der Wein bleibt bei dieser Behandlung blau. Auch Quecksilberoxyd, feuchtes Bleioxydhydrat, Zinnoxydulhydrat, gelatinöses Eisenoxydhydrat absorbiren nach Cazeneuve Farbstoffe aus dem Wein. Zinnoxydul soll aber Fuchsin und Bleioxydhydrat soll Fuchsin sowie Safranin passiren lassen.

<sup>2)</sup> Im Folgenden bedeutet P. Petroläther, B. Benzin, Ae. Aether, C. Chloroform, Am. Amylalkohol, JJK. Jodjodkalium, KWJ. Kaliumwismuthjodid, KQJ. Kaliumquecksilberjodid, Tan. Gerbsäure, S. conc. Schwefelsäure, N. off. Salpetersäure (1,2), NH<sup>3</sup> Ammoniak.

Anilinnerviolett wird von saurem Wasser z. Th. violett gelöst, verhält sich dann gegen P., B., Ae., C., Am. wie das vorige. Aus ammoniak. Lösung (fast farblos) geht es in P., B., Ae., C. nicht oder in Spuren, in Am. reichlicher über. — S. löst es blutroth. N. tiefblau,  $\text{NH}^3$  violett, dann farblos werdend. JJK. bewirkt grünliche Färbung.

Methylviolett geht aus saurer Lösung (blau gefärbt) in P. nicht, in B. spurweise, in C. und Am. reichlich über (Lösung violett), aus ammoniak. Lösung geht es in P. in geringer Menge über (Lösung farblos, Rückstand violett), in B. etwas reichlicher; C. und Am. nehmen vollständig auf (Lösung violett).

Anilinblau lässt saures Wasser ungefärbt, in demselben suspendirt, geht in P. nichts, in B. nur eine Spur über, erst nach dem Verdunsten durch seine Färbung erkennbar. Ae. und C. nehmen mehr auf und färben sich damit blau, Am. löst noch mehr. Die ammoniak. Lösung ist missfarben, P., B., Ae., C. färben sich beim Ausschütteln rothbraun und hinterlassen bläulichen Rückstand, Am. nimmt noch mehr auf. — S. färbt blutroth bis braun, N. löst blau,  $\text{NH}^3$  farblos.

Anilinblau, wasserlöslich. Saure Lösung blau, giebt an P. nichts, an B., Ae., C. nur Spuren, an Am. reichlich Farbstoff ab. aus der röthlich gefärbten ammoniak. Lösung nimmt P. nichts, B., Ae., nur Spuren, Am. reichlich Farbstoff auf. Verhalten gegen S., N.,  $\text{NH}^3$  wie beim vorigen.

Gentianablau. In saurem Wasser fast unlöslich, in demselben suspendirt, geht es in P. und B. nicht, in C. und Am. reichlich über, dieselben blau färbend. Die ammoniak. Lösung ist braun, P. färbt sich beim Schütteln mit derselben orange, der Rückstand der Ausschüttelung ist blau. Reichlicher nimmt B. und noch reichlicher C. und Am. auf, letzterer erscheint dunkelroth, aber der Rückstand nach dem Verdunsten ist wieder blau.

Methylenblau. Geht aus saurer Flüssigkeit in P., B., C. nicht, wohl aber in Am. über (Lösung in diesem schön blau). Aus ammoniakalischer Lösung (farblos) nimmt P. nicht, B. wenig, C. mehr (Lösungen farblos, Rückstand blau), Am. ebenfalls mehr auf (Lösung hellviolett, später gelblich, der Rückstand blau).

Brillantgrün geht aus saurer Flüssigkeit in P. und B. nicht, in C. mit blaugrüner Farbe über. Sehr reichlich wurde es von Am. aufgenommen. Aus ammoniak. Lösung (farblos, trübe) nahm P. etwas ihm gelb färbende Substanz auf (Rückstand olivengrün). B. und C. wurden grün und der Verdunstungsrückstand war tiefgrün. Am. färbt sich mit der ammoniakalischen Lösung nicht, aber der Verdunstungsrückstand ist grün.

Malachitgrün verhielt sich in saurer Lösung wie das vorige, aus ammoniakalischer (hellblau. dann farblos, dann violett gefärbter) wässriger Lösung ging es in geringer Menge in P. (farblos, Rückstand grün), reichlicher in B., C. (blaugrüne Lösung) über. Die Lösung in Am. war farblos, aber der Rückstand grün.

Jodgrün wurde aus saurer Lösung nicht durch P. und B. ausgeschüttelt, wohl aber durch C. (indigoblau, Rückstand bläulich) und Am. (Lösung schön violett). Der ammoniak. Lösung wurde es durch P., B., C. spurweise entzogen (blauviolette Lösung), durch Am. gleichfalls nicht reichlich (hellviolette, später farblose Lösung, Rückstand derselben grün).

Anilingelb wird aus saurer Lösung durch P. (Lösung hellgelb, Rückstand krystallinisch), reichlicher durch B., C., Ae. und Am. aufgenommen. Aus ammoniakalischer Solution (dunkelbraun) nehmen P., B., C., Ae. und Am. nichts oder nur geringe Mengen auf. S. und N. lösen gelb.  $\text{NH}^3$  orange.

Martiusgelb verhält sich in saurer Lösung wie das vorige, aus ammoniakalischer wurde es nicht ausgeschüttelt.

Pikriusäure geht aus saurer Lösung nur in geringer Menge in P., B., C. über (Lösung farblos, Rückstand gelb, krystallinisch), in Ae. und Am. reichlicher (gelbe Ausschüttelungen). Aus ammoniakalischer Lösung wird es nicht ausgeschüttelt.

Styphninsäure verhält sich wie Pikriusäure, doch nehmen P., B., C. noch geringere Mengen derselben auf.

Chrysamminsäure geht aus saurer Lösung (gelb, neutrale roth) nicht in P., wenig in B. und C. (die Ausschüttelungen werden mit Kalilauge roth), reichlicher in Am. über.

Anilinorange geht aus saurer Lösung (hellgelb mit grünlichen Flocken) nicht in P., wenig in B., Ae., C. (gelbe Lösungen, gelbbraunlicher Rückstand), reichlicher in Am. über. Aus ammoniakalischer Lösung (braun) werden an P., B., C. nichts oder Spuren, an Ae. und Am. weniger als aus saurer abgegeben. —  $\text{NH}_3$  färbt röthlich.

Safran-Surrogat (Dinitrokreosol) wird aus saurer Lösung durch P. nicht, durch B. ziemlich reichlich, durch C. spurweise, durch Am. sehr reichlich aufgenommen. Aus ammoniakalischer Lösung geht es in P., B. und C. nur höchstens spurweise, in Am. reichlich über.

Gold-Orange wird aus saurer Lösung nur spurweise durch P., B., C., aus ammoniakalischer gar nicht aufgenommen. Au. entzieht es der sauren und der ammoniakalischen Lösung (Lösung orange).

Corallin giebt in saurer Solution (gelb, wenig gelöst) an P. und B. nichts, an Ae., C., Am. reichliche Mengen ab (orange Rückstand, mit Ammoniak roth werdend, Lösung gelb), aus ammoniakalischer Lösung (purpurfarben) nehmen P. und B. nichts, Ae., C. und Am. den Farbstoff auf.

Eosin geht aus saurer Lösung nur spurweise in P., reichlich in B., C. und Am. über (Rückstand orange, an der Luft und mit  $\text{NH}_3$  roth werdend), aus ammoniak. Solution wurde es von P., B., C. nur spurweise, reichlich durch Am. (Lösung orange, fluorescirend) aufgenommen.

Ponceau R. und Ponceau 3R liessen sich aus saurer und ammoniakalischer Lösung in P., B. und C. nicht, wohl aber in Am. überführen (letztere Ausschüttelung roth).

Crocein-Ponceau verhielt sich ebenso.

Havannabraun geht aus saurer wässriger Lösung (dunkelbraun) in B. in geringer Menge über (Lösung gelblich. Rückstand braun), noch weniger in P., Ae. und C., reichlicher in Am. (Lösung braun). Aus ammoniakalischer Lösung (hellbräunlich) nehmen P. und B. es in geringer Menge auf (Lösung grün fluorescirend); Ae. und C. nehmen weniger, Am. reichlich auf.

Vesuvin verhält sich in saurer Lösung dem vorigen ähnlich, aus ammoniakalischer Lösung geht es in P. und B., weniger in Ae. und C., reichlicher in Am. über (Lösungen gelb, orange oder braun).

§. 289. Zu dem, was über Reactionen von Theerfarben bereits im vorigen Paragraph gelegentlich angegeben worden ist, will ich hier noch Folgendes hinzufügen: Safranin ist in Wasser löslich; auf Zusatz conc. Salz- oder Schwefelsäure wird diese Lösung violett, dann tiefblau, endlich grün. Durch Zinnchlorür wird es roth gefällt. — Eosin ist als Salz in Wasser löslich. Durch Säuren wird es gefällt, in Alkohol wieder gelöst. Diese Lösung fluorescirt auf Zusatz von Alkali. — Martinsgelb ist in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich, bei  $138^\circ$  schmelzend. Mit Cyankalium in alkoholischer Lösung giebt es Naphtylpurpursäure. in Wasserlösung wird es beim Erwärmen mit Schwefelammon und Natron roth. — Malachitgrün ist in Wasser löslich, wird durch Säuren orangegelb, auf Zusatz von Wasser wieder blaugrün. Jodgrün zerfällt bei  $130-150^\circ$  leicht zu Jodmethyl und Jodviolett; mit Schwefelsäure erhitzt giebt es Joddämpfe. Aldehydgrün ist in Wasser schwer löslich, löslich in schwefelsäurehaltigem Alkohol. — Methylenblau ist in Wasser und in Alkohol löslich. Durch Natronlauge wird es violett gefärbt, resp. gefällt, durch Zinnchlorür blau gefällt. — Ponceau R. ist in Wasser löslich, in conc. Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgenommen, mit Natronlauge gelbroth gelöst. — Goldorange löst sich in conc. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die Lösung wird auf Zusatz von Wasser schön roth. Durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff wird die Orangefärbung der Wasserlösung nicht, durch verdünnte Mineralsäuren in Blassroth umgewandelt. — Safransurrogat, welches häufiger zum Färben von Butter, Käse und anderen Speisen (Macaroni) benutzt wird, soll, wie schon oben angegeben, giftig sein. Dasselbe schmilzt bei  $84^\circ$ , in Wasser ist es löslich, durch Salzsäure und durch Zinnchlorür wird

es gelb gefällt. Beim Erwärmen seiner Lösung mit Schwefelammon und Natron, desgl. mit Cyankalium wird erstere dunkelblutroth (die Wasserlösung von Martiusgelb mit Cyankalium und Natron kurze Zeit gekocht, bleibt gelb). In alkoholischer Lösung wird Safransurrogat durch Erwärmen mit Cyankalium dunkelsafranfarben gefärbt und beim Erkalten getrübt (Martiusgelb ebenso).

Charakteristische Eigenschaften  
der wichtigeren nicht alkaloidischen Gifte dieser Gruppe.

#### Digitalin, Digitalein und andere Herzgifte.

§. 290. In der Fingerhutpflanze (*Digitalis purpurea* L.) können wir nach den Untersuchungen Nativelle's<sup>1)</sup>, Schmiedeberg's<sup>2)</sup> u. A. wenigstens vier verschiedene wirksame Stoffe annehmen, die wir mit Schmiedeberg als Digitonin, Digitalin, Digitalein und Digitoxin bezeichnen wollen. In den officinellen Präparaten findet sich bald der eine, bald der andere dieser Bestandtheile reichlicher und zwar so, dass wir in den mit Wasser, Essig und schwachem Weingeist hergestellten (*Acetum*, *Extractum aquosum*, *Infusum*) reichlicher Digitonin und Digitalein, in den mit stärkerem Alkohol bereiteten (*Tinctura*, *Extr. alcohol*) Digitalin, Digitoxin und Digitalein erwarten können. Die käuflichen Digitaline, welche mitunter in der Therapie benutzt werden, sind gleichfalls oft Gemenge der obengenannten Körper und ihrer Zersetzungsprodukte. Wie bekannt, unterschied man bisher im Handel gewöhnlich zwei Sorten des Digitalins, deren eine, die deutsche, in Wasser löslich und abgesehen von Zersetzungsprodukten vorzugsweise Digitonin und Digitalein neben 2—3%<sup>0</sup> wahren Digitalin enthielt. Die zweite Sorte, das in Wasser schwer lösliche französische Digitalin, enthält dagegen besonders wahres Digitalin, Digitoxin, eine unwirksame — Digitin — genannte krystallinische Substanz und Zersetzungsprodukte. Selbst das früher von Nativelle in den Handel gelieferte krystallinische Digitalin war nicht ungemengt, sondern bestand nach Schmiedeberg aus wahren Digitalin und Digitoxin. Ueber die neuerdings im Handel vorhandenen Digitaline vergl. Lafon in den *Compt. rend.* Jg. 1885.

§. 291. In Bezug auf die obengenannten vier Bestandtheile der Fingerhutpflanze fanden Schmiedeberg, Koppe<sup>3)</sup> u. A., dass das in Wasser sehr schwer lösliche, krystallinische, glycosidische Digitalin und das in Wasser leicht lösliche, amorphe, gleichfalls glycosidische Digitalein unter einander qualitativ und quantitativ ziemlich gleichwirkend sind, und wir dürfen wohl hinzufügen, dass ihre Wirkungen im Allgemeinen denen entsprechen, welche man nach Anwendung des

<sup>1)</sup> *Monit. scient.* Jg. 1867. *Journ. de pharm. et de Chim.* T. 79, p. 255 und 4. Ser. T. 80, p. 81.

<sup>2)</sup> *Arch. f. exp. Path. und Pharm.* Bd. 3, p. 16.

<sup>3)</sup> „Untersuch. über die pharmacol. Wirkung des Digitoxins“. *Dissert.* Dorpat 1874. Vergl. ferner Lafon, „*Etude pharm. et toxicologique de la Digitaline*“. Paris, Baillièrre 1886.

Fingerhutkrautes selbst beobachtet. Das Digitoxin, welches krystalinisch erhalten werden kann und in Wasser schwer löslich, dabei nicht glycosidisch ist, wirkt von allen vier Körpern am stärksten, etwa 6—10mal so stark wie die beiden erstgenannten, übrigens gleichfalls qualitativ denselben ähnlich. Digitonin hat chemisch grosse Aehnlichkeit mit dem Saponin. Jedenfalls dürfte es im Vergleich zu den drei vorigen Verbindungen schwach wirken, so dass man diese drei als die wesentlicheren Bestandtheile der Fingerhutpflanze, und namentlich die der Menge nach reichlicher vorhandenen Digitalin und Digitalein, besonders zu berücksichtigen hätte.

§. 292. Hinsichtlich der Wirkungen der Digitalis muss hervorgehoben werden, dass dieselben höchst charakteristisch sind. Die starke, verlangsamende Wirkung, die es auf Herzthätigkeit und Respiration äussert, die mitunter bis zur Gastroenteritis gesteigerten Störungen im Darmkanale, die Pupillenerweiterung, welche sich meistens nach innerlicher Anwendung hinzugesellt, sind hier besonders beachtenswerth.

Eine Ausscheidung von Digitalin etc. durch den Harn konnten Homolle und Quevenne nicht darthun und auch Brand und ich haben nur zweimal im Harn von Katzen Digitalin nachweisen können. Es würde also auch das Hauptbeweismittel, welches wir für manche Vergiftungen haben, dort, wo nach mehr oder minder heftigen Reactionen auf den Körper Genesung eintritt, fortfallen. Nur wenn, wie das allerdings häufig geschehen wird, ziemlich früh nach Genuss des Giftes Erbrechen eintritt, dürfte man mit Sicherheit erwarten, in den ausgeworfenen Substanzen Digitalin oder Digitalein chemisch constatiren zu können. In das Blut treten beide langsam über und sie scheinen dort auch meistens sehr schnell zersetzt zu werden, so dass Blut und blutreiche Organe nach dem Tode kein gutes Untersuchungsobject darbieten. Im Magen wird sich meistens noch ein Rest nachweisen lassen, im Darne nicht.

Der Fäulniss widerstehen sie besser, als man früher annahm; wir haben nach fast 4 monatlichem Stehen eines Schweinemagens, dessen Inhalte Digitalisblätter (2 Grm.) zugesetzt waren, namentlich das Digitalein, noch constatirt.

§. 293. In Bezug auf die chemischen Verhältnisse kann ich Folgendes sagen. Aus der sauren Lösung geht Digitalin in Petroleumäther nicht, wohl aber in Aether und mitunter auch, aber nicht immer, in Benzin über. In Chloroform und Amylalkohol geht Digitalin und Digitalein aus saurer Lösung über. In einzelnen Fällen wird es möglich sein, aus dem sauren wässrigen Auszuge (bei nicht zu hoher Temperatur dargestellt) ersteres mittelst Benzin so rein auszuziehen, dass man es an seinen charakteristischen Reactionen erkennen könnte. Aus dem mit Benzin erschöpften Auszuge nimmt man später durch Chloroform das Digitalein, häufig noch gemengt mit Digitalin, auf. Man kann zur Untersuchung auf die vorliegenden Stoffe das Object in ähnlicher Weise wie bei Alkaloiduntersuchungen

vorbereiten. Zwar ist Digitalin und Digitoxin in reinem Wasser fast unlöslich, bei der Behandlung mit schwefelsäurehaltigem Wasser und in Gemeinschaft mit den übrigen organischen Stoffen gehen aber doch nachweisbare Mengen in das Extract ein. Noch reichlicher ist die Menge gelöst werdenden Digitalins, wenn man das nicht zu wasserreiche Object zunächst mit Eisessig durchtränkt und dann mit Wasser extrahirt. Letzteres würde ich überall dort empfehlen, wo man ein Organ direct auf Digitalisbestandtheile prüfen will.

§. 294. Homolle hat für die Abscheidung des französischen Digitalins aus organischen Gemengen folgenden Weg vorgeschlagen.<sup>1)</sup> Man trennt den flüssigen Theil des Gemenges durch Coliren von dem festen, trocknet den letzteren und extrahirt den zerriebenen Rückstand mit Alkohol (2—3 mal). Der ersterwähnte flüssige Theil des Gemenges wird mit Chloroform geschüttelt, das Chloroform verdunstet, der Rückstand ebenfalls in Alkohol gelöst. Beide alkoholischen Flüssigkeiten werden gemengt, mit frisch gefälltem noch feuchtem Bleioxydhydrat digerirt, letzteres wieder abfiltrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt, zur Syrupsdicke verdunstet und mit Chloroform anhaltend geschüttelt. Das abgetrennte Chloroform wird verdunstet, der Rückstand mit Alkohol von 50° C. behandelt, um eine kleine Beimengung fremder Substanz zu entfernen. Die Methode dürfte keine Vortheile vor der von mir aufgestellten haben. Was mich dieser den Vorzug geben lässt, ist der Umstand, dass sie mitunter Digitalin und Digitalein gesondert zum Nachweis bringt. Gegenüber dieser Methode haben die von Tardieu und Roussin (Process Pomerai), sowie von Grandeau benutzten nur noch historisches Interesse, schon deshalb, weil sie kein Digitalin oder Digitalein, sondern ein Extract liefern, in welchem diese Stoffe neben sehr viel Anderem vorliegen können (vergl. übrigens „Beitr. zur ger. Chem.“, p. 34). Mit Digitoxin und Digitonin habe ich mich bisher nicht beschäftigen können. Ich muss es dahingestellt bleiben lassen, ob sie bei Benutzung meiner Abscheidungsmethode mitgewonnen werden oder nicht. Praktisch kann eine Beimengung derselben zu den durch Ausschütteln gewonnenen Proben gleichgültig sein, da diese die wichtigeren Reactionen des Digitalins und Digitaleins geben, was für forensische Zwecke vorläufig genügt.

<sup>1)</sup> Palm modificirt die Methode derart, dass er die mit Thierkohle entfärbten Wasserauszüge mit Bleiacetat versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt und das Filtrat mit Bleiessig und alkohol. Lösung von Ammoniak (12 Th. Bleiessig, 1 Th. Liq. Dzondii) ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, dann wird wieder filtrirt. Im Filtrat soll sich das Digitalein befinden; aus dem Bleisulfidgemenge soll Digitalin durch Chloroform ausgezogen werden. Der durch Bleiessig und alkoholische Ammoniaklösung erhaltene Niederschlag des Digitalins soll gelatinös sein und durch conc. Schwefelsäure fleisch-, später rehrfarben werden. Der in ähnlicher Weise erlangte Niederschlag des Pikrotoxins soll dagegen schlammig sein und mit Schwefelsäure safrangelb werden, der des Solanins sandig, mit Schwefelsäure dunkelrehrfarben und auf Zusatz von Zucker und Schwefelsäure violett, dann blau werden. Ztschr. f. anal. Ch. Jg. 23 (1884), p. 22.

§. 295. **Digitalin** ist neutral, geruchlos, farblos und krystallinisch, meist kugelige Drusen bildend. Es schmilzt zu farbloser Masse, die erst bei höherer Temperatur braun wird und sich unter Entwicklung weisser Dämpfe zersetzt. Reines Wasser löst es selbst beim Sieden schwer, Alkohol löst leicht, ebenso ein Gemenge von Alkohol und Chloroform. Die Lösung schmeckt bitter. Wasserhaltiger Weingeist nimmt weniger auf als starker. Absoluter Aether, reines Chloroform und Benzin lösen wenig.

**Digitalein** ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich, ebenso in wasserhaltigem Weingeist, in starkem Alkohol und in Aether. Seine Lösungen schmecken bitter und scharf. In Benzin ist es unlöslich, von Chloroform wird es leichter, und namentlich beim Ausschütteln, aufgenommen.

**Digitoxin** ist krystallinisch, in Wasser unlöslich, in Aether wenig, leichter in kaltem, noch leichter in heissem abs. Alkohol löslich.

**Digitonin** ist weiss, amorph, nicht hygroskopisch, in Wasser in jedem Verhältnisse löslich. Seine Wasserlösungen schäumen wie auch die des Digitaleins. Abs. Alkohol löst in der Kälte schwer, leichter in der Wärme. Auch ein Gemenge von Alkohol und Chloroform nimmt das Digitonin auf, nicht aber Chloroform allein oder Benzin, Aether etc.

Ueber die wichtigeren Reactionen der vier Körper mag hier Folgendes Platz finden.

1. Mit conc. Salzsäure färbt sich krystallisirtes Digitalin gelbgrün, das amorphe Digitalein hellgelb, Digitonin beim Kochen granatbis violettroth, Digitoxin gelbgrün.

2. Conc. Schwefelsäure löst Digitalin grünbraun oder schwarzbraun, Digitalein röthlich, Digitoxin grün bis schwarzbraun, Digitonin braunroth. Letzteres wird von einer mit 2—3 Th. Wasser verdünnten Schwefelsäure in der Kälte, wie auch von Salzsäure, farblos gelöst, beim Erwärmen treten aber mit beiden Säuremischungen verschiedene Färbungen — roth, granat- und violettroth — ein. Diese Reactionen können dazu dienen, das Digitonin von den übrigen 3 Digitalisbestandtheilen und vom Saponin zu unterscheiden. Di- und Trihydrat der Schwefelsäure wirken gegen Digitalin und Digitalein wie die concentrirte.

3. Schwefelsäure und Gallensäure müssen die glycosidischen Stoffe Digitalin, Digitalein und Digitonin roth färben, nicht aber Digitoxin, welches hierdurch von ihnen unterschieden werden kann.

4. Schwefelsäure und Brom geben mit Digitalin und Digitalein die schon §. 159, 181 beschriebene Roth- oder Violettffärbung, die sich auf Zusatz von Wasser in Smaragdgrün resp. Mattgrün umwandelt. Diese Reaction tritt bei beiden Körpern noch mit 0,0001 Grm. und mit 0,0002 Grm. käuff. Digitalins ein. Digitonin wird in Schwefelsäurelösung durch Brom kaum und Digitoxin nicht weiter verändert.

5. Löst man Digitalin in einer Mischung von conc. Schwefelsäure mit der gleichen Menge Alkohol und erwärmt bis zum Eintritt gelblicher Färbung, so wird diese Mischung durch einen Tropfen verd. Eisenchloridlösung schön blaugrün gefärbt. Lafon, dem wir diese Reaction verdanken, erhielt dieselbe mit 1 Milligr. sehr deutlich, erkennbar auch noch mit  $\frac{1}{10}$  Milligr. Da Lafon sie nur bei den verschiedenen französischen Sorten (Duquesnel, Nativelle, Mialhe, Homolle etc.) erlangte, so ist es wahrscheinlich, dass sie speciell dem eigentlichen Digitalin zukommt.

6. Gerbsäure fällt Digitonin und Digitalein, desgl.

7. Ammoniakalische Bleizuckerlösung.<sup>1)</sup>

Auf eine Besprechung der aus den 4 Digitalisbestandtheilen hervorgehenden Spaltungsprodukte kann ich mich hier nicht einlassen. Das über sie Bekannte ist in der citirten Arbeit Schmiedeberg's einzusehen.

Die Schwefelsäure-Bromwasserreaction könnte allenfalls zu Verwechslungen mit Delphinoidin, ebenso mit Solanin, vielleicht auch mit Brucin, Physostigmin und Veratrin verleiten, doch lässt sich das Digitalin von allen diesen Alkaloiden befriedigend unterscheiden. Die Färbung der Brucinlösung blasst ausserordentlich schnell ab, während die Digitalinlösung sich erst innerhalb einiger Stunden entfärbt (weiterer Unterschied im Verhalten gegen Salpetersäure und Zinnchlorür). Die Färbung der Veratrinlösung ist viel dunkler und beständiger, ausserdem abweichend das Verhalten gegen Schwefelsäure und heisse Salzsäure, welches letztere nur vom Digitonin getheilt wird. Die Solaninreaction tritt erst bei weit grösserem Verbrauch an Bromwasser hervor (fernere Unterscheidung durch Jodwasser, Selen Schwefelsäure, Alkoholschwefelsäure, Vanadinschwefelsäure). Die Reaction des Delphinoidins geht weit schneller vorüber, auch ist Delphinoidin in absolutem Aether leicht löslich. Beim Physostigmin schützt die physiologische Reaction vor Irrthümern.

§. 296. Sehr wichtig ist es beim Digitalin und Digitalein, die physiologische Reaction anzustellen. Es gelingt bei subcutaner Anwendung von je 0,0012 Grm. an Fröschen leicht, die Verlangsamung der Herzbewegung und den Stillstand in der Systole<sup>2)</sup> darzuthun.

§. 297. Wir haben noch die Besprechung einiger Körper anzuschliessen, welche dem Digitalin ähnlich wirken oder auch durch ein ähnliches Verfahren isolirt werden.

Eine Aehnlichkeit in der physiologischen Reaction besitzt zunächst das Convallamarin, über dessen Eigenschaften Walz und Marmé eingehende Untersuchungen angestellt haben. Es muss hervorgehoben werden, dass, wie sich Herr Brandt überzeugen konnte, bei ihm die Erscheinungen am Froschherzen sich ganz ähnlich gestalten, wie beim Digitalin. Das Convallamarin ist in Wasser löslich. In conc. Schwefelsäure löst es sich anfangs gelb, worauf die Lösung braunroth und, nach Zusatz von ein wenig Wasser (oder, wenn sie allmählig Wasser aus der Luft anzieht), vom Rande aus schön violett wird. In diesen Reactionen stimmt es einigermassen mit dem

<sup>1)</sup> Ueber einige andere Reactionen des Digitalins siehe Flückiger im N. Jahrb. f. Ph. Bd. 39. p. 129 und Homolle, Union méd. Jahrg. 1872. Die von Flückiger beschriebene Grünfärbung beim Einbringen von Digitalin Nativelle's in heisse syrupöse Phosphorsäure, sowie beim Erhitzen mit wasserfreiem Chloral führe ich hier noch besonders an.

<sup>2)</sup> Vergl. hierüber u. A. „Процессъ Кути де ла Померэ въ судебно-медицинскомъ отношеиіи“ Е. Пеликана und auch Fagge und Stevenson's Mittheilungen Ph. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 6, p. 189, ferner Pharmaceutical Journ. and Trans. V. 7, p. 421.

Veratrin, mit dem und mit dem Digitonin es auch die Salzsäure-reaction theilt, während es nicht auf Gerbsäure wirkt. Vom Digitalin etc. würde es durch seine Salzsäurereaction sich unterscheiden und ferner dadurch, dass es in Schwefelsäurelösung mit Brom nicht purpurn, sondern meist braun wird. Sieht man mit Bromwasser violette Färbung eintreten, so ist das nur eine Wirkung des Wassers. Auch das Convallarin, ein zweites, mit dem Convallamarin gemeinschaftlich vorkommendes, aber in Wasser fast unlösliches Glycosid, reagirt gegen Schwefelsäure wie dieses, theilt aber nicht die physiologische Wirkung. Gegen Fröhde's Reagens verhalten sich beide wie gegen Schwefelsäure. Um zu ermitteln, ob einer dieser beiden Stoffe mit den Digitalisbestandtheilen verwechselt werden könne, habe ich 30 Gramm getrockneter Flores Convallariae verarbeitet. Aus dem mit Essigsäure und Wasser bereiteten, mit Alkohol gereinigten Auszuge nahm Petroleumäther Spuren einer farblosen weissen Substanz auf, die den Geruch der Maiglöckchen hatte. Benzin entzog grössere Mengen, die amorph hinterblieben, durch Schwefelsäure und durch Fröhde's Reagens nur braun wurden. Dem Benzin ähnlich wirkte Chloroform. Amylalkohol zog noch grössere Quantitäten aus, die beim Verdunsten braun hinterblieben, dann durch Schwefelsäure und Fröhde's Reagens gelb und später wieder braun, durch Schwefelsäure und Brom nicht roth wurden. Aus dem nun alkalisch gemachten Auszuge nahmen Petroleumäther und Benzin keine wirkenden Bestandtheile auf, aber Amylalkohol entzog Massen, die in ihren Reactionen dem Convallamarin entsprachen. Von den verschiedenen Ausschüttelungen bewirkte die Chloroformausschüttelung in 21 Minuten Verlangsamung der Herzcontractionen von 28 auf 0. Die Amylalkoholausschüttelung wirkte sehr energisch und dem Digitalin ähnlich. Es wurde aber an dem Beine, an dem die Injection gemacht war, Lähmung deutlich beobachtet. Auch die Amylalkoholausschüttelung aus alkalischer Lösung wirkte ähnlich, wenn auch schwächer. Wenn ich nur mit der Ausschüttelung aus alkalischer Lösung die chemische Reaction des Convallamarin erlangen konnte, so belehrte mich ein neues Experiment mit dem reinen Glycoside, dass daran jedenfalls nur mit aufgenommene Verunreinigungen Schuld waren, denn während aus saurer Lösung in Petroleumäther und Benzin kaum Spuren des Convallamarins übergingen, entzogen Chloroform und namentlich Amylalkohol den Bitterstoff in bedeutender Quantität. Bei einer Vergiftung mit Convallamarin wird es entweder gelingen, aus saurer Lösung durch Chloroform oder Amylalkohol den wie Digitalin wirkenden Stoff so rein zu gewinnen, dass er mit Schwefelsäure und wenig Wasser die rothe Färbung annimmt, oder der unreine Stoff wird zwar physiologische Reaction, aber nicht die mit Schwefelsäure und Brom geben. Ich mache nochmals darauf aufmerksam, dass es beim Convallamarin des Broms nicht bedarf, um die rothe Färbung zu erlangen.

Auch das Scillipikrin, das Scillitoxin und namentlich das

von Järmerstedt dargestellte Scillaïn wirken der Digitalis ähnlich. Letzteres kann hinsichtlich seiner Wirkungsenergie mit dem Digitoxin verglichen werden. Davon, dass man bei Bearbeitung nach meiner Methode aus Scillazwiebeln durch Ausschütteln saurer Auszüge mit Chloroform ein die Herzaction beeinflussendes Gift isoliren kann, habe ich mich überzeugt.

Vom Scillaïn sagt Järmerstedt, dass es glycosidisch, in Wasser schwer löslich, in Alkohol leicht löslich, in Salzsäure mit röthlicher Farbe löslich und bei Erwärmung grüne Flocken bildend ist, dass es in conc. Schwefelsäure sich anfangs zu brauner, später grün fluorescirender Lösung, die mit Brom braunroth wird, aufnehmen lässt.

Scillipikrin wird als sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, Scillitoxin als unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, in conc. Schwefelsäure roth, dann braun löslich, mit Salpetersäure roth, dann orange und grün werdend, geschildert.

§. 298. Weiter ist hier das Helleborein zu nennen, einer der wirksamen Bestandtheile der Radix Hellebori nigri, foetidi und viridis. Nach den Untersuchungen von A. Husemann und Marmé muss die Wirksamkeit derselben auf zwei Glycoside, das Helleborein und Helleborin, zurückgeführt werden. Ersteres ist in Wasser löslich, wird aber aus solcher Lösung durch phosphormolybdänsaures und metawolframsaures Natron, sowie durch Tannin gefällt. Es ist weiss, hygroskopisch, schmeckt bitter-süss, reizt zum Niesen. In abs. Alkohol ist es schwer, in Aether kaum löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es fast momentan prachtvoll hochroth. (Dies gilt von dem Originalpräparat, welches ich Marmé verdanke, ein neuerdings im Handel vorkommendes Präparat lässt diese Reaction vermissen.) Dihydrat wirkt wie die conc. Säure, Trihydrat langsamer. Conc. Salzsäure löst farblos (§. 161. V. 1, b. γ). -- Helleborin ist in Wasser und in Aether schwer, in Alkohol und in Chloroform leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe allmählig violett. Von den beiden Glycosiden ist besonders Helleborein für uns wichtig, weil es ziemlich energisch und dem Digitalin nicht unähnlich wirkt. Bei der Untersuchung auf Alkaloide wird es aus den sauren wässrigen Auszügen durch Chloroform und Amylalkohol ausgeschüttelt. Ich habe mich durch Versuche mit Rad. Hellebori nigri und viridis überzeugt, dass aus beiden mittelst Chloroform ein Stoff gewonnen wird, welcher physiologisch wie Helleborein wirkt und der mitunter auch so rein erhalten werden konnte, dass die Schwefelsäurereaction befriedigend eintrat. Ausserdem gaben die sauren wässrigen Auszüge an Petroleumäther und namentlich Benzin einen amorphen Stoff ab, der physiologisch unwirksam war, aber in conc. Schwefelsäure sich sogleich mit violetter, später grünblauer und endlich brauner Farbe löste. Vergl. „Beitr. z. gerichtl. Chem.“, p. 45 und §. 161, III. 2a. Ich erwähne hier nochmals die Schwefelsäurereaction (§. 159, 18 a) desselben und bemerke, dass v. d. Heide Helleborein vergeblich im Harn damit vergifteter Thiere aufgesucht hat und dass er es auch

in der Leber, im Herzen, in den Nieren und Muskeln solcher Thiere nicht auffand.

Desgleichen mache ich noch hier auf das Neriodorin, ein Glycosid des *Nerium odorum*, aufmerksam, welches Greenish in meinem Laboratorium darstellte und als Herzgift erkannte. Dasselbe ist in Chloroform gleichfalls leicht löslich, in Wasser schwer löslich und lässt sich durch ersteres ausschütteln. Ein das Neriodorin begleitender Körper, das Neriodorein, ist umgekehrt in Chloroform schwer, in Wasser leicht löslich, übrigens auch durch Chloroform zu extrahiren. Neriodorin ist in Petroläther, Benzin, Schwefelkohlenstoff nicht, in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich. Schwefelsäure löst gelbbraun. Brom oder Salpetersäure machen die Lösung violett, Fröhde's Reagens löst roth-, dann blauviolett. Eisenchlorid färbt die Wasserlösung des Neriodorins rothbraun, 0,0016 Grm. Neriodorin bewirkten bei einem Frosche in 14 Minuten Verlangsamung des Herzschlages von 70 auf 12 Schläge, 0,0032 Grm. tödteten in  $1\frac{1}{2}$  Stunden.

Auch auf das Evonymin habe ich hier als auf ein neu entdecktes Herzgift hinzuweisen. Dasselbe ist aus der Rinde des *Evonymus atropurpureus* abgeschieden.<sup>1)</sup> Es ist krystallinisch, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. In Gaben von  $\frac{1}{15}$ — $\frac{1}{10}$  Milligr. bewirkt es bei Fröschen die charakteristische Digitalinreaction.

Was bisher über das Strophanthin, den glycosidischen Bestandtheil der Samen von *Strophanthus hispidus*, mitgetheilt worden, ist so dürftig, dass sich daraus noch keine Schlüsse auf seine chemische Nachweisbarkeit ziehen lassen.

§. 299. Auch auf das Saponin ist hinzuweisen, dessen Giftigkeit von Malapert und dessen Wirkung auf die Herzaction durch Pelikan, durch Buchheim und Eisenmenger und durch Köhler behauptet worden ist. Beim käuflichen Saponin beobachtet man mitunter gegen Schwefelsäure und Brom eine ähnliche Reaction wie beim Digitalein. Aber reines Saponin wird in reiner concentrirter Schwefelsäure braun, um dann beim Stehen an der Luft und vom Rande aus blauviolett bis schön roth zu werden. Mit dem Di- und Trihydrat der Schwefelsäure färbt sich das Saponin anfangs kaum, später schön purpurn. Mit Fröhde's Reagens wird es bräunlich, aber später nur hier und da etwas violett. Als ich 30 Gramm gepulverter Seifenwurzeln (*Saponaria officinalis*) dem Untersuchungsverfahren auf alkaloidische Stoffe unterwarf, erhielt ich aus dem sauren wässrigen Auszuge mit Petroleumäther nichts Wirksames. Benzin nahm grössere Mengen aus dem sauren wässrigen Auszuge auf; der Rückstand dieser Ausschüttelung verhielt sich gegen Schwefelsäure und Brom wie der in ähnlicher Weise aus *Digitalis* gewonnene. Fröhde's Reagens färbte sich mit ihm braun. Amylalkohol und Chloroform entzogen noch mehr und die Rückstände dieser Flüssigkeit gaben ebenfalls Schwefelsäure-Brom-Reactionen, welche von denen des Digi-

<sup>1)</sup> Romm, „Exp. pharm. Unters. über das Evonymin“. Diss. Dorpat 1884.

talins zunächst nicht zu unterscheiden waren. Nur insofern liessen sich Differenzen darthun, als die Färbung auch noch eintrat, wenn der Rückstand mit einem Gemische von 2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat gelöst und dann mit Brom behandelt wurde. Auch blieb die rothe Färbung 24 Stunden lang und darüber, wenn die Lösung in conc. Schwefelsäure nach Zusatz von Brom allmählig mit dem gleichen Volum Wasser gemengt wurde.

Von der energischen Wirkung der aus Saponaria isolirten Masse auf das Froschherz hat sich Herr Brandt überzeugt.<sup>1)</sup>

Aus dem ammoniakalisch gemachten Seifenwurzelauszuge nahmen die 4 Lösungsmittel ähnliche Stoffe, wie aus dem sauren, fort. Aus einer mit Essigsäure angesäuerten Wasserlösung möglichst reinen Saponins konnte ich durch Petroleumäther nichts ausschütteln. Benzin entzog etwas Substanz, die durch Schwefelsäure braun, durch Schwefelsäure und Brom allmählig röthlich wurde. Chloroform und Amylalkohol nahmen viel auf; ihre Rückstände wurden sowohl mit Schwefelsäure allein, als mit Brom braun, nur allmählig röthlich, letzteres noch am auffälligsten, wenn sehr wenig Brom zugesetzt war. Von diesem Präparate bewirkten 0,01 Gramm keine Störungen beim Frosche.

Saponin zeigt starke Schaumbildung beim Schütteln seiner Lösungen in Wasser und alkalischen Laugen. Mit Galläpfelauszug, Kaliumeisencyanid und Rhodankalium giebt wässrige Saponinlösung nach Köhler in der Kälte, mit Zinkacetat, Eisenchlorid, Zinnchlorür, arseniger Säure in der Wärme Trübungen. Silbersalpeter wird beim Kochen langsam reducirt, desgl. alk. Kupferlösung. Gold- und Quecksilberchlorid bewirken keine Veränderung. Barytwasser und Bleiessig geben weisse Niederschläge. Beim Erwärmen mit Phosphorsäure tritt nach Köhler keine Farbenreaction ein, was als Unterschied von Digitalein und Digitalin benutzt werden könnte.

Als ich 30 Gramm Seifenwurzel der speciell zur Untersuchung auf Digitalin empfohlenen Bearbeitungsweise unterwarf, erhielt ich, namentlich durch Amylalkohol, den wirksamen Bestandtheil.

30 Gramm Quillayarinde in derselben Weise wie die letzte Portion Seifenwurzel verarbeitet, lieferte bei dem chemischen Versuche fast genau dieselben Resultate.

Hieraus ist nun wohl ersichtlich, dass eine Verwechslung der Digitalisvergiftungen mit solchen des Saponins, der Saponaria und Quillaya nicht wohl stattfinden können. Auch hier ist die Möglichkeit, durch Schwefelsäure und Wasser allein, ohne Brom, Rothfärbung zu erlangen, die auch auf reichlicheren Wasserzusatz bleibt<sup>2)</sup>, neben der abweichenden physiologischen Wirkung zu beachten. Es sind übrigens in den letzten Jahren mehrere Vergiftungen mit Decocten

<sup>1)</sup> Vergl. auch „Die locale Anaesthesirung durch Saponin“ von H. Köhler. Halle. Pfeffer, 1873.

<sup>2)</sup> Vergl. Christophson „Unters. über d. Saponin“. Diss. Dorpat 1874.

der Seifenwurzel und Quillaya vorgekommen. (Ueber einen Unterschied von Digitonin siehe §. 295, 1 und 2.)

Schon in meinen „Beitr. zur ger. Chemie“ habe ich die Vermuthung ausgesprochen, dass das Saponin in der rothen und levantischen Seifenwurzel, der Quillayarinde und dem Koruralesamen (*Agrostenima Githago*) nicht allein die Wirksamkeit bedingen könne. Hierfür sind durch Christophson weitere Beweise erlangt.<sup>1)</sup> C., welcher auch constatirt hat, dass zwischen den Saponinen aus diesen 4 Drogen kein Unterschied obwalte, fand, und Böhm hat bestätigt, dass das Saponin, je reiner es ist, um so schwächer wirkt und dass die bei der Reinigung erlangten Nebenproducte weit stärker auf Thiere reagiren. Aehnlich ist es bei der Senega. In den Nebenproducten hat Kobert zwei giftige Bestandtheile aufgefunden, welche er Sapotoxin und Quillaya-säure genannt hat. Diese letzteren interessiren uns um so mehr, als sie in den käuflichen Saponinen meistens vorhanden sind und wohl grossentheils die Wirkungen derselben erklären. Es ist uns für unsere Zwecke also der Nachweis des Saponins in Objecten gerichtlich chemischer Untersuchungen nur insofern von Werth, als es uns auf Vergiftungen mit Saponaria, Quillaya und ähnlichen Drogen aufmerksam macht, ohne dass wir gerade berechtigt wären, in ihm das vorzugsweise wirksame Gift derselben, das aber durch Amylalkohol aus sauren Auszügen mit Saponin ausgeschüttelt wird, anzunehmen.

Sapotoxin wird als amorphes weisses Pulver beschrieben, Niesen, im Schlunde Kratzen erregend, in Wasser leicht, schwer in kaltem abs. Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, Methylalkohol, leichter in einer Mischung aus 1 Th. abs. Alkohol und 4 Th. Chloroform löslich, ebenso in siedendem und verdünntem Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Es ist colloidal. Erst nach Kochen mit Mineralsäuren reducirt es alkalische Kupferlösung. Es reagirt fast neutral. Es löst sich in kalter conc. Schwefelsäure mit gelb- bis gelbrother Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung roth und violett. Rauchende Salpetersäure löst mit schwach gelblich violetter Farbe (Pachorukow). Barytwasser fällt.

Quillayasäure reagirt nach Kobert deutlich sauer, sie ist in kaltem abs. Alkohol leicht löslich, fällbar aus Wasserrösung durch neutrales Bleiacetat (Sapotoxin nur durch basisches). Die Säure löst rothe Blutkörperchen (Sapotoxin ebenfalls), aber sie fällt auch, in grösserer Concentration ihrer Lösung angewendet, die Eiweisskörper des Blutes und ebenso Peptone (Sapotoxin nicht).

§. 300. Das Senegin, welches dem Saponin sehr nahe steht, wird durch Schwefelsäure anfangs rein gelb, dann allmählig gelbroth, beim Stehen im Uhrgläschen vom Rande aus nach und nach rothviolett.

<sup>1)</sup> Vergl. auch Köhler. „Die locale Anaesthesirung durch Saponin“, ferner Kobert, Arch. f. exper. Pathol. und Pharmacologie. Bd. 23 (1887), Pachorukow, „Ueber Sapotoxin“. Diss. Dorpat 1887, Atlass, „Ueber d. Senegin“. Diss. Dorpat 1887. Федотовъ „Матер. для ученія дѣйств. сапонина“. Диссерт. Киевъ 1875 und Шершеневичъ „О вліянні хлорала, сапонина и пр. на красныя тѣла крови.“ Диссерт. С. Пѣтб. 1881.

Mit Schwefelsäure und Brom konnte ich keine rothen oder violetten Streifungen erlangen; mit Fröhde's Reagens, sowie mit dem Di- und Trihydrat der Schwefelsäure färbt es sich anfangs bräunlich, mit ersterem allmählig hie und da röthlich, mit den beiden letzteren nach mehreren Stunden schön roth. Es wirkt bei Fröschen sehr schwach. Bei Verarbeitung von 30 Gramm gepulverter Senegawurzeln nach meiner Untersuchungsmethode auf Alkaloide etc. erhielt ich Resultate wie bei der Seifenwurzel. Atlas fand in der Senegawurzel keine Quillaysäure, wohl aber eine andere, als Polygalasäure benannte Substanz, die gleichfalls schon durch neutrales Bleiacetat gefällt wird (Senegin nicht), aber in kaltem abs. Alkohol sehr schwer löslich ist. Gegen conc. Schwefelsäure verhält sich diese Säure dem Senegin im Ganzen ähnlich.

§. 301. Wie bekannt, hat Pelikan auch vom sog. Smilacin behauptet, dass es, wenn auch schwächer, doch ähnlich wie Saponin wirke. Auch dieser Stoff, von dem Flückiger bewiesen, dass er ein Gemenge, dessen wesentlicher Bestandtheil das Parillin ist, löst sich in Schwefelsäure und in Fröhde's Reagens anfangs braun, später schön roth. Mit Di- und Trihydrat der Schwefelsäure sah ich ihn wenig gefärbte Lösung geben. Dagegen kann man durch vorsichtiges Zumischen von Wasser zur braunen Schwefelsäurelösung die Rothfärbung hervorrufen. Schwefelsäure und Brom färben nur braun. In Dosen von 0,005 Gramm ist es bei Fröschen völlig unwirksam.

Bei Verarbeitung von 30 Gramm Sarsaparilla nach der für Digitalin benutzten Methode lieferten Petroleumäther und Benzin keine positiven Resultate. Wohl aber erwiesen sich die mit Chloroform und namentlich mit Amylalkohol bereiteten Ausschüttelungen wirksam. Mit dem Rückstande der Chloroformlösung wurde bei einem Frosche in 52 Minuten die Herzaction von 40 auf 0 verlangsamt, die Contractionen kehrten aber, nachdem das Herz einige Minuten in der Diastole verweilt hatte, spontan zurück, so dass nach weiteren 10 Minuten schon wieder 28 schwache Zusammenziehungen erfolgten. Wie spätere Versuche von Flückiger und Otten beweisen, enthält Sarsaparilla einen Bestandtheil, welcher in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem Saponin übereinstimmt.

Cyclamin, der wirksame Bestandtheil mancher Primulaceen, giebt mit viel Wasser klare, mit weniger Wasser opalisirende Lösungen. Es ist in verd. Weingeist leicht, in starkem Alkohol, Methylalkohol, Essigäther schwerer, in Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther, Amylalkohol fast unlöslich. In heiss bereiteter Solution mit schwacher alkoholischer Salicylsäurelösung gelatinirt es beim Erkalten (Tufanow). Gegen Schwefelsäure verhält es sich dem Saponin ähnlich. Bei intravenöser Application bei Thieren bewirkt es Hämoglobinurie. Es bewirkt Trennung des Blutfarbstoffs von den Blutkörperchen, Gerinnung im Blute, Myosingerinnung im Muskel, Verengerung der Blutgefässe etc.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Vergl. Tufanow, „Ueber Cyclamin“. Diss. Dorpat 1886.

§. 302. Nach einer ähnlichen Methode als der von Homolle für den Nachweis des Digitalins empfohlenen (§. 294), könnte man, wo eine Vergiftung mit Gratiolin oder *Herba Gratiolae* vermuthet wird, die Isolirung des Giftes versuchen. Dasselbe lässt sich aber auch aus saurer Lösung leicht durch Benzin (und Chloroform) ausschütteln. Eine Reinigung des isolirten Giftes könnte mit Hilfe von absolutem Aether, der es nicht löst, vorgenommen werden.

Das Gratiolin ist weiss krystallinisch, in kochendem Wasser und Alkohol löslich. Es schmeckt bitter, spaltet sich bei einstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu Zucker und Gratiolaretin und Gratioletin. Schwefelsäure löst orange, dann schön roth, Fröhde's Reagens orange, dann braun und grün, Schwefelsäure und Brom färben grünbraun, dann braun, nicht roth. Rauchende Salpetersäure löst orange und Wasser scheidet aus dieser Lösung wieder aus. Zum Unterschiede vom Digitalin kann die Reaction mit Schwefelsäure und Brom dienen, vom Helleborin diejenige mit Schwefelsäure allein. Saponin verhält sich in Schwefelsäurelösung gegen Wasser anders. Beim Gratiolin bewirkt Wasser nur auf Augenblicke einen röthlichen Farbenton, der schnell wieder in Orange übergeht.

#### P i k r o t o x i n .

§. 303. Vergiftungen mit den sogenannten Kokkelskörnern (Beeren des *Anamirta Cocculus* Wight und Arnott), deren Ausgang ein tödtlicher gewesen, sind einige Male bei Menschen beobachtet worden. Mitunter wurden die Kokkelskörner missbraucht als bitter machender, stark betäubender Zusatz zum Biere. Die Anwendung der Kokkelskörner beim Fischfange, die in einzelnen Gegenden noch eine sehr bedeutende ist, mag hier ebenfalls erwähnt werden. Das Pikrotoxin wird meistens zu den sogenannten indifferenten, stickstofffreien organischen Stoffen gerechnet, doch scheint es mehr den Charakter einer schwachen Säure zu besitzen. In den Kokkelskörnern findet es sich, nach Gaabe zu 5% vom Gewichte der Samen. In der Fruchtschale fehlt es: in dieser glaubte man 2 Pflanzenalkaloide, das *Menispermin* und *Paramenispermin*, aufgefunden zu haben, welche aber nicht giftig sein sollen. Bei Wiederholung der betreffenden Versuche in meinem Laboratorium konnte die Existenz derselben nicht bestätigt werden.

§. 304. Ueber die Symptome, welche eine Pikrotoxinvergiftung begleiten, siehe Tschudi, „Die Kokkelskörner und das Pikrotoxin“, St. Gallen 1847 und Falk's „Beiträge etc.“ in der deutschen Klinik, 1853, p. 47, Röber im Arch. f. Phys. Jg. 1869, Planat im Bull. gén. de Thérap. 1875 n. A. Die bei der Section mit Pikrotoxin vergifteter Thiere wahrnehmbaren pathologischen Veränderungen gestatten keinen sicheren Schluss auf die geschehene Vergiftung. Langley hat einmal Pikrotoxin aus dem Magen einer vergifteten Katze wieder erlangt. Ich liess durch Herrn Dr. Chlopinsky eine Reihe von Versuchen anstellen, welche über die Vertheilung des Giftes im Thierkörper Aus-

kunft geben sollten. Sie zeigten, dass (bei Katzen) das in tödtlicher Dosis eingeführte Pikrotoxin im Magen, Darm, Erbrochenen und meistens auch in der Leber nachzuweisen war, spurweise auch im Blute und der Niere. Bei Anwendung nicht tödtlicher Mengen wurde ein Theil des Giftes im Harn wieder aufgefunden, nicht aber in den festen Darmausscheidungen.

Aus dem Fleische eines Barsches von 245 Grm., welcher durch Pikrotoxin getödtet worden, konnte nicht soviel Pikrotoxin isolirt werden, dass chemische oder physiologische Wirkungen (bei einem Cyprinus von 0,5 Grm.) hätten damit erzielt werden können.

In faulenden Mischungen wurde P. ziemlich schnell zersetzt, so dass es nach 25tägigem Aufbewahren in Harn nicht mehr, in Blut und Speisebrei nur in geringer Menge aufzufinden war.

Nach 8tägigem Liegen konnte es aus der Leiche einer Katze noch wiedergewonnen werden.<sup>1)</sup>

§. 305. Zur Nachweisung von Pikrotoxin im Biere hat Herapath<sup>2)</sup> eine Methode gegeben, welche auf demselben Princip wie die Hofmann-Graham'sche Abscheidung des Stryclinins beruht. Diese Methode, die Lösch zur Untersuchung einiger St. Petersburger Biere benutzt hat<sup>3)</sup>, muss als unsicher bezeichnet werden, oder es hängt doch der günstige Erfolg völlig von der Beschaffenheit der Kohle ab, so dass ich sie für allgemeine Verwendung nicht empfehlen kann.

Besser ist die von W. Schmidt<sup>4)</sup> gegebene Methode, in Bezug auf die ich im Jahre 1862 einige Erfahrungen veröffentlicht habe.<sup>5)</sup> Die Methode ist darauf begründet, dass aus wässriger Lösung das Pikrotoxin durch Bleiessig nicht gefällt wird und dass es aus saurer wässriger Lösung in Amylalkohol und Aether übergeht.<sup>6)</sup> Schmidt lässt das fragliche Bier zur Syrupsdicke eindampfen, dann wieder mit soviel warmem Wasser verdünnen, dass die Flüssigkeit eben flüssig, nicht zähe oder klebrig ist und nun sogleich gute Thierkohle (auf 1 Flasche Bier 5—6 Grm.) zuzumischen. Nach mehrstündiger Digestion wird filtrirt, die Kohle ausgewaschen, das Filtrat wird gelinde erwärmt und so lange mit Bleiessig versetzt, bis weiter kein Niederschlag entsteht. Man filtrirt und schüttelt das Filtrat<sup>7)</sup>, dessen Volum etwa  $\frac{1}{2}$  des in Arbeit genommenen Bieres entsprechen möge, mit 5—10% Amylalkohol längere Zeit. Nachdem dieser genügend abgestanden, wird es abgehoben und die Behandlung mit einer neuen

<sup>1)</sup> Chlopinsky, „Der forens. chem. Nachweis des Pikrotoxins“. Diss. Dorpat 1883 und Dragendorff, Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1884.

<sup>2)</sup> Hill Hassall, „Food and its adulterations“. London 1855, p. 630.

<sup>3)</sup> Медицинск. Журн. Военн. Минист. С. Имп. Е. 1862.

<sup>4)</sup> Pharm. Zeitschr. f. Russl. Bd. I, p. 304.

<sup>5)</sup> Pharm. Zeitschr. f. Russl. Bd. I, p. 414.

<sup>6)</sup> Die Möglichkeit, aus saurem Wasser in Aether überzuführen, hat übrigens auch Güntel dargethan. Vergl. Arch. f. Pharm. B. 144, p. 14. Durch Mischungen von Bleiessig und alkoholischer Ammoniakflüssigkeit wird P. nach Palm gefällt.

<sup>7)</sup> Sollte es noch sehr dunkel sein, so ist die Behandlung mit Kohle zu wiederholen.

Portion wiederholt. Die gemischten Amylalkoholauszüge müssen an einem nüssig warmen Orte verdunstet, der Verdunstungsrückstand in schwachem Weingeist (etwa 50<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Tr.) aufgenommen, filtrirt, wieder abgeraucht werden. Der hier bleibende Rest ist in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze zu lösen, noch einmal mit Thierkohle zu entfärben und das erkaltete Filtrat mit Aether zu schütteln, der nun das Pikrotoxin aufnimmt und nach dem Verdunsten hinterlässt. Um dasselbe ganz rein und in der ihm zukommenden Krystallform zu erhalten, kann man noch einige Male abwechselnd aus verdünntem Alkohol und Wasser umkrystallisiren, auch noch einmal aus saurer wässriger Lösung mittelst Aether ausschütteln. Schmidt hat so aus einer Flasche Bier einmal 0,4 Grm. Pikrotoxin, ein anderes Mal das im Extract von 6 - 8 Grm. Kockelskörnern enthaltene Pikrotoxin abgetrennt. Ich habe auch kleinere Mengen wieder auffinden können.

Die Schmidt'sche Methode habe ich dahin geändert, dass ich einen Ueberschuss von Bleiessig zusetzte, das überschüssige Blei aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff präcipitirte und mit dem entstandenen Schwefelblei auch andere färbende Stoffe fortführte. Diese Maassregel hat mir bei der Untersuchung von dunklen Biersorten (Porter u. dergl.) wesentliche Dienste geleistet. Das entstandene Schwefelblei kann man auswaschen, trocknen und später mit Aether auskochen, um noch etwa mitgefälltes Pikrotoxin auszuziehen. Dasselbe rathe ich auch bei der Kohle zu versuchen, durch die man die Flüssigkeit entfärbt hat.

Ich habe ferner versucht, die Thierkohle vollständig zu vermeiden. Es wurden zunächst aus dem zur Syrupconsistenz verdunsteten Biere durch Zusatz von 4—5 Vol. Alkohol von 90—94<sup>0</sup>/<sub>10</sub> die durch diesen fällbaren Stoffe präcipitirt. Nach 24stündiger Maceration bei sehr niedriger Temperatur filtrirte ich, liess vom Filtrate den Alkohol wieder abdunsten und gewann aus dem Destillationsrückstände, nachdem er mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert worden, durch mehrmaliges Ausschütteln mit Amylalkohol oder Chloroform das Pikrotoxin. Die weitere Bearbeitung des Amylalkoholauszuges geschah nach der Schmidt'schen Anleitung. Vor der Behandlung mit Amylalkohol muss man die Flüssigkeit mit Benzin ausschütteln und dies 1—2mal wiederholen. Benzin (und Petroleumäther) nehmen nach meiner Erfahrung aus der Flüssigkeit kein Pikrotoxin auf, wohl aber fremde harzige Stoffe u. dergl. Chloroform entzieht das Pikrotoxin einer sauren wässrigen Lösung leicht (vergl. §. 161). Otto benutzt zum Ausschütteln Aether, desgl. Köhler, auf dessen toxicologische Studien über das Pikrotoxin ich hier aufmerksam mache.<sup>1)</sup> Diejenige Methode, welche ich später zur Untersuchung des Bieres angewandt habe, werde ich in §. 329 vorführen. Aus Körpertheilen, Excreten etc. haben wir es bei den Chlopinsky'schen Versuchen nach dem gewöhn-

<sup>1)</sup> Berliner klin. Wochenschrift. Jahrg. 1867, Nr. 47.

lichen Untersuchungsverfahren isolirt und zwar durch Ausschüttelung der sauren Auszüge mit Chloroform. Die Rückstände der ersten Chloroformansschüttelung wurden wieder in heissem Wasser gelöst, filtrirt, angesäuert und auf's Neue mit Chloroform ausgeschüttelt und diese Reinigung auch wohl noch ein zweites Mal wiederholt. Auch das aus Bier ausgeschüttelte P. muss so gereinigt werden, wenn man eine gute Farbenreaction erlangen will.

§. 306. Aus dem früher bei den Alkaloiden Besprochenen geht hervor, dass man sich vor Beimengungen von diesen Stoffen zu hüten hat. Vom Theobromin unterscheidet man durch dessen Reaction gegen Chlorwasser und Ammoniak, vom Papaverin und Narcein durch die gegen Schwefelsäure.

§. 307. Das Pikrotoxin krystallisirt aus Wasser, namentlich aber aus Alkohol, in farblosen, biegsamen 4seitigen Prismen, die oft büschelförmig oder wawellitartig angeordnet sind und seidenartigen Glanz besitzen.<sup>1)</sup> Es ist luftbeständig, in 150 Th. kaltem, 25 Th. siedendem Wasser, leicht in säurehaltigem Wasser und in Weingeist, in Aether, Amylalkohol und Chloroform löslich. Auch Aetzammoniakflüssigkeit löst es. Pikrotoxin reagirt neutral, schmeckt stark bitter. In der Wärme schmilzt es zu gelber Masse, stösst bei höherer Temperatur caramelartig riechende Dämpfe aus und verkohlt endlich.

In kalter concentrirter Schwefelsäure und Fröhde's Reagens löst sich Pikrotoxin mit schön goldgelber bis safrangelber Farbe. Die Lösung schwärzt sich in der Hitze. Lösliche Baryt-, Eisen-, Kupfer-, Blei-, Silber-, Gold- und Platinsalze füllen es aus seinen Lösungen nicht. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Spuren von chromsaurem Kali violett, durch mehr braun. Alkalische Kupferlösung wird durch Pikrotoxin reducirt. Jodlösung fällt nicht. Eine Reaction, die Langley mittheilt<sup>2)</sup>, muss nicht, wie er sagt, einer Verunreinigung zugeschrieben werden, sondern kommt dem Pikrotoxin selbst zu. Man soll, nach Langley, das vermeintliche Pikrotoxin mit dem dreifachen Quantum Salpeter mengen, das Gemenge mit Schwefelsäure durchfeuchten und dann mit überschüssiger starker Natronlauge versetzen, wobei eine wenig dauerhafte ziegelrothe Färbung auftritt. Strychnin theilt diese Reaction nicht. Diese Reaction wurde von uns so modificirt, dass das Pikrotoxin mit wenig conc. Salpetersäure aufgenommen und die Lösung im Wasserbade rasch verdunstet, dann der Rückstand mit möglichst wenig conc. Schwefelsäure befeuchtet und endlich mit starker Natronlauge übergossen wurde. So liessen sich noch 0.1 Milligr. Pikrotoxin darthun. Der Rückstand nach Ein-

<sup>1)</sup> Um diese Krystalle charakteristisch zu erhalten, nimmt man, nach Schmidt, eine kleine Probe auf eine dunkel gefärbte Glasplatte, übergiesst mit Alkohol und lässt denselben an der Luft wiederum verdunsten. Noch besser ist es für alle die Fälle, wo man Pikrotoxin und ähnliche Substanzen aus alkoholischer Lösung krystallisiren will, sich Objectträger, in die eine kleine runde Vertiefung eingeschliffen worden, zu bedienen. Ein über diese Vertiefung gedecktes Objectgläschen verlangsamt die Verdunstung so weit, dass eine bessere Ausbildung der Krystalle erfolgen kann.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 2, p. 404. Vergl. auch Köhler.

wirkung der Salpetersäure soll nach Oglialoro mit Kaliumcarbonat roth werden (siehe auch §. 169).

Sonstige Reactionen des Pikrotoxins beschreibt auch Bonnewyn.<sup>1)</sup> Wenn schon früher auf die durch Pikrotoxin bewirkte Reduction der Fehling'schen Lösung aufmerksam gemacht wurde, so bemerke ich noch, dass auch Pikrinsäure (20 CC. Lösung 1:200) bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (10 CC. Lösung 1:10) durch Pikrotoxin ähnlich wie durch Zucker reducirt und beim Erwärmen rothbraun gefärbt wird. Die von Oglialoro angegebene Reaction mit Salpetersäure und Kaliumcarbonat konnten wir bei den Chlopinsky'schen Versuchen nicht verwenden.

Eine kleine Probe der unreinen Producte der Ausschüttelung kann man einem physiol. Versuche an einem Fische opfern. Nach Blasner genügen 0,01 Grm. Pikrotoxin (0,4 Grm. Kokkelskörner), um einen Fisch von 200—300 Grm. Gewicht in 10 Stunden zu tödten. Wir haben die Versuche mit kleinen Exemplaren einer Cyprinusart von 0,5—0,7 Grm. Gewicht ausgeführt. Die Thiere wurden erst dann verwendet, wenn sie ca. 8 Tage bei täglichem Wasserwechsel in der Gefangenschaft gehalten und nachdem alle schwachen Exemplare gestorben, resp. beseitigt waren. Je ein Thier wurde in ein Becherglas, welches 250 CC. Wasser enthielt, gebracht und dann die zu untersuchende Substanz dem Wasser zugesetzt. Wir fanden, dass 0,01 Grm. Pikrotoxin in 2 $\frac{1}{2}$  Stunden, 0,005 Grm. in 7, 0,001 in ca. 9, 0,0004—0,0006 Grm. in ca. 16 Stunden tödteten und dass man selbst mit 0,0002 Grm. in ca. 24 Stunden tödtlichen Ausgang beobachten kann. Dass die Producte einer ähnlichen Behandlung von Katzenleichen, wie sie beim Aufsuchen des Pikrotoxins vorgenommen wurde, bei Abwesenheit von P. auf die Fische nicht giftig wirkten, wurde durch besondere Versuche dargethan.

#### Santonin.

§. 308. Dieser Bestandtheil der sogenannten Zittwersamen (Flores Cinae) wird vielfach als wurmtreibendes Mittel in der Medicin angewendet.<sup>2)</sup> Er kommt hier in Betracht, weil in der That mehrmals nach Gebrauch grösserer Dosen schädliche Zufälle beobachtet worden<sup>3)</sup>, dann weil er, als häufig verordnetes Medicament, einmal in einer Leiche vorkommen und zur Verwechslung mit anderen Stoffen Anlass bieten könnte.

Von wesentlichen pathologischen Veränderungen des Körpers nach Santoningenuss wussten wir, dass vorübergehend Icterus auftreten kann. Im Harn findet sich sehr bald, nachdem Santonin ge-

<sup>1)</sup> Jahresb. f. Pharm. Jahrg. 1874 u. Bullet. de l'acad. roy. de méd. J. 1871 u. 1874.

<sup>2)</sup> Mitunter auch in Form des Natrum santonicum und Hydrargyrum oxydulatum santonicum.

<sup>3)</sup> The Dublin quart. Journ. of med. science. Jahrg. 1870, November p. 266.

nommen worden, eine Substanz, die durch Kali intensiv roth wird, ähnlich der Chrysophansäure.<sup>1)</sup>

Die in meinem Laboratorium von Herrn Dr. A. Neumann ausgeführten Versuche<sup>2)</sup> lehren, dass Santonin schon vom Magen aus (bei Katzen) resorbirt, ja dass bei unterbundenem Pylorus es von dort aus vollständig aufgenommen werden kann. Bis zu etwa zehn Stunden nach der Einführung per os konnte S. im Magen noch nachgewiesen werden; im Duodenum und Dünndarm gewöhnlich nur in sehr geringer Menge, im Blute und der Leber nur spurweise. In den Harn scheint unverändertes Santonin nur spurweise oder gar nicht überzugehen. Was man nach Anschüttelung des sauren Harnes mit Chloroform isolirt, unterscheidet sich dadurch vom Santonin, dass es nicht nur mit alkoholischer, sondern auch mit wässriger Kalilauge sich roth färbt und dass es die Lindo'sche Santoninreaction nicht giebt. Dieses Zersetzungsproduct kann man meistens bei medicinalen Dosen des S. noch ca. 12 Stunden lang im Harn auffinden. Im Inhalte des Dickdarmes und in den Faeces kann man nach Santoningenuss durch Ausschüttelung saurer Auszüge mit Benzin und Chloroform eine Substanz isoliren, welche bereits an und für sich roth gefärbt ist und welche diese Farbe bei Behandlung mit Alkalien verliert und erst nach Behandlung mit Säure wiedergewinnt. Es scheint demnach das Santonin grossentheils schon von den oberen Theilen des Darmtractus aus resorbirt zu werden, dabei aber zu zwei Producten sich umzusetzen, deren eines im Harn auftritt, während das zweite wieder auf die Darmschleimhaut abgesondert wird. Vielleicht ist bei dieser Zersetzung die Salzsäure des Magensaftes nicht unbetheiligt. Natrum santonicum verschwindet schneller als Santonin aus dem Darm, es gab bei einem Versuche geringere Mengen des sonst im Harn auftretenden Zersetzungsproductes, aber es fand sich hier im Harn auch eine kleine Menge der Substanz, die man sonst vorzugsweise im Inhalte des Dickdarmes antrifft. Bei Anwendung von Pulvis Cinae und dem äth. Extract der Cina schien durch den Darm etwas mehr unzersetztes Santonin hindurchzugehen.

Der durch Natron roth werdende Bestandtheil des Santoninharnes lässt sich nach Hoppe-Seyler dadurch von dem nach Senna- und Rheumgenuss auftretenden unterscheiden, dass ersterer aus mit Natron versetzten Harn durch Amylalkohol ausgeschüttelt werden kann (Lösung roth), letzterer nicht.

§. 309. Das Santonin kommt in farblosen Schuppen oder rechteckigen Säulen krystallisirt vor. Am Lichte wird es gelb. Es ist geruchlos, in alkoholischer Lösung bitter schmeckend. In Wasser löst sich Santonin, nament-

<sup>1)</sup> Vergl. übrigens Chem. Centralbl., B. 10, p. 1094, ferner Kraus, „Ueber Wirkungen d. Santonins“, Tübingen 1869 u. Eckmann im Upsala Läkarefören. Förh. Bd. 5, p. 237. Ueber eine Vergiftung mit Flores Cinae. Pharm. Ctrh. Jahrg. 15. p. 321, ferner Bertonni und Raimondi, „Casa di avvelanamento fortuito per santonina.“ Milano 1886.

<sup>2)</sup> Neumann, „Der for. chem. Nachweis des Santonins“. Diss. Dorpat 1883. Vergl. auch Lewin in d. Berl. klin. Wochenschr. Jg. 1883, N. 12.

lich in der Kälte, sehr schwer, leichter in Alkohol (bei 17° in 43 Theilen von 0.848 sp. Gew., bei 80° in 2,7 Theilen) und in (4,35 Theilen) Chloroform. Aether nimmt ebenfalls geringe Mengen (bei gewöhnlicher Temperatur etwa 1,72%) auf. Verdünnte Säuren erhöhen die Löslichkeit in Wasser nicht in auffälliger Weise. Concentrirte Schwefelsäure löst anfangs farblos, Wasser soll unverändertes Santonin wieder ausfällen. Bei längerem Stehen wird die Schwefelsäurelösung von der Oberfläche aus roth werden und dann werden, wenn Wasser hinzutritt, rothe oder braune Harzflocken ausgefällt. Verdünnte Kali- oder Natronlauge, auch alkoholische Kali- und Natronsolution lösen das Santonin, letztere, indem vorübergehend eine rothe Färbung eintritt, die, nachdem das Santonin vollkommen gelöst worden, wieder schwindet. Die alkoholische Lösung des Santonins lenkt die Polarisationsebene nach links ab  $[\alpha]_D^{20} = -230^\circ$ . Beim Erwärmen auf 169–170° schmilzt das Santonin und wird beim Erkalten wieder krystallinisch. Nicht viel über seinem Schmelzpunkte verdampft Santonin in weissen Dämpfen, die sich zu farblosen Nadeln verdichten; schnell erhitzt färben sich Santonin und auch seine Salze braun, die erkaltete Masse wird von Alkohol mit rother Farbe gelöst. Uebermangansaures Kali und chromsaures Kali werden bei Gegenwart von Schwefelsäure von Santonin langsam zersetzt.

Das Santonin hat die Eigenschaften eines Anhydrides. Aus den mit freien Alkalien bereiteten Lösungen werden beim Erkalten salzartige Verbindungen erhalten, die in Wasser löslich sind. In diesen Lösungen entsteht auf Zusatz von Säuren nur allmählig ein Niederschlag von Santonin; Chlorcalcium, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenchlorid, schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul fallen aus nicht zu verdünnten Lösungen Niederschläge der Santoninsalze dieser betreffenden Basen, von denen die des Kalkes, Eisenoxyduls, Bleies, Quecksilbers farblos, das Eisenoxydsalz gelb, das Kupferoxydsalz grün sind.

§. 310. Würde Santonin in einem Untersuchungsobjecte vorhanden sein, so würde es bei der Untersuchung auf Alkaloide kaum Störungen machen, da bei einer Digestion mit säurehaltigem Wasser nur Spuren davon gelöst werden. Sollte aber ein kleines Quantum dieses Körpers in saurer Lösung suspendirt sein, so würde es schon bei dem Ausschütteln dieser mit Benzin und noch leichter mit Chloroform fortgenommen werden (§. 161. IV) und im Verdunstungsrückstande der Benzinlösung zu suchen sein. Aus alkalischen Flüssigkeiten geht es nicht in Benzin, Aether, Amylalkohol oder Chloroform über; nur dort, wo es in einer sauren Flüssigkeit als freies Santonin vorkommt, kann es durch die genannten Lösungsmittel aufgenommen werden. Am leichtesten würde sich Santonin beimengen können, wenn man nach §. 195 auf Piperin prüft.

Wir erhielten aus Mischungen und Organen das Santonin und seine Zersetzungsproducte nach zwei verschiedenen Methoden, deren erste sich an das in §. 316 zu besprechende Abscheidungsverfahren für Cantharidin anschliesst. Mehrstündige Digestion mit durch Natronlauge alkalisch gemachtem Wasser bei 30°, Fällung fremder Substanzen durch 3 Vol. Alkohol von 96%, Coliren, Destilliren des Abzuges, Ausschütteln desselben mit Benzin, das so kein Santonin aufnimmt, Ansäuern nach Abheben des Benzins mit Salzsäure und Ausschütteln des Santonins aus saurer Lösung mit Benzin oder Chloroform.

Bei der zweiten Methode erwärmt man die Substanz einige Stunden auf dem Dampfbade mit Kalkmilch, colirt, schüttelt mit Benzin

aus, säuert die vom Benzin getrennte wässrige Flüssigkeit mit Salzsäure an und schüttelt nun das Santonin mit Benzin oder Chloroform aus. Bei Faecalmassen, Mageninhalt etc. gab häufiger diese zweite Methode bessere Resultate als die erste. (Aus 100 Grm. Speisebrei wurden durch sie noch 0,01 Grm. Santonin wiedergewonnen.) Beim Blute wurde noch nach der Behandlung mit Kalkmilch eine Alkohol-fällung (siehe oben) eingeschoben.

§. 311. Unter den Reactionen des Santonins wurde vorzugsweise von uns die oben erwähnte gegen alkoholische Kalilauge benutzt, welche namentlich dann gut gelingt, wenn man das auf dem Uhrschildchen befindliche Santonin zuvor einige Stunden dem Sonnenlichte aussetzt (0,0005 Grm.). Daneben wurde von der Lindo'schen Probe, welche wir in folgender Weise modificirten, Nutzen gezogen. Der auf Santonin zu prüfende Rückstand wurde mit einer Mischung von 2 Vol. reiner Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser übergossen, und auf einer recht kleinen Flamme bis zum Gelbwerden erwärmt. Nachdem die Mischung erkaltet, wurde eine sehr geringe Menge stark verdünnter Eisenchloridlösung (0,66<sup>o</sup>/<sub>10</sub> Fe<sup>2</sup>Cl<sup>3</sup>) hinzugesetzt, worauf man in der Regel eine Trübung beobachtete. Bei nochmaligem Erhitzen trat dann eine schöne Violettfärbung ein (0,0001 Grm.).

Ueber die Reaction mit Zinkchlorid siehe § 159.

Auch auf das Vorkommen der für Santonin charakteristischen Krystalle im Producte der Ausschüttelung hat man zu achten.

Bei der Untersuchung auf Mineralsäuren, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure mit Alkohol (siehe §. 554) würde ebenfalls Santonin in Lösung gehen. Die geringe Acidität, die das letztere besitzt, zusammen genommen mit den übrigen bereits oben besprochenen Eigenschaften würden leicht einer Verwechslung mit jenen vorbeugen. Vor Verwechslung mit der Pikrinsäure schützt die Farbe der letzteren.

Bei der Untersuchung auf Pikrotoxin würde Santonin, welches etwa in Form eines Salzes in der Lösung wäre, durch Bleiessig präcipitirt werden. Sollte aber die Behandlung mit letzterer Flüssigkeit unterblieben und nach dem Ansäuern mit Säure frei gewordenes Santonin in den Amylalkohol übergegangen sein, so würde die Schwerlöslichkeit des Santonins in Wasser einem Irrthume vorbeugen. Am leichtesten könnte Santonin mit dem Cantharidin verwechselt werden; wie gesagt, können die für dieses empfohlenen Abscheidungsmethoden zur Isolirung des Santonins benutzt werden. Man würde namentlich die leichtere Löslichkeit des Santonins in Alkohol zu einer Trennung, die blasenziehende Eigenschaft des Cantharidins und die Farbenreactionen des Santonins zur Unterscheidung beider verwerthen müssen.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ueber die Wirkung des Photosantonins und anderer Zersetzungsproducte des Santonins, namentlich auch des Santoninoxins, siehe Coppola im Chem. Ctrbl. Jg. 1887, p. 1208 und p. 1301.

### Cantharidin und andere Vesicantien.

§. 312. Cantharidin ist der hauptsächlichste Bestandtheil der spanischen Fliegen<sup>1)</sup> (*Lytta vesicatoria* Fabr. und *Lytta Pallasii* Br.) und der aus diesen bereiteten pharmaceutischen Präparate. Auch in einigen anderen Lyttaarten und in verwandten Insecten aus der Gattung *Mylabris*, *Meloe* etc. findet sich derselbe Bestandtheil.

Mit den spanischen Fliegen ist und wird jetzt noch nicht selten Missbrauch getrieben und dieselben bilden daher verhältnissmässig oft den Gegenstand forensisch-chemischer Untersuchungen. Namentlich ist es das Pulver und die Tinctur dieser Substanz, welche häufig ihrer vermeintlich erotischen und abortiven Wirkungen halber in verbrecherischer Absicht angewendet werden. Ob eine Vergiftung mit tödtlichem Ausgange, die durch reines Cantharidin veranlasst worden, bereits einmal beim Menschen zur Beobachtung gekommen, kann ich nicht entscheiden<sup>2)</sup>. Cantharidin wirkt sowohl im freien Zustande, als auch wo es an Basen gebunden vorkommt, sehr giftig. Die wässrige Lösung seines Kali-, Natron-, Magnesiasalzes etc. zeigt gleiche blasenziehende Wirkung als Cantharidin selbst.

§. 313. Unter den Erscheinungen<sup>3)</sup>, die gewöhnlich bei einer Vergiftung durch innerlichen Gebrauch von Cantharidin oder Canthariden beobachtet worden, sind folgende hervorzuheben. Das heftige Erbrechen, das meist bald nach der Intoxication erfolgt und welches den Chemiker auffordert, den erbrochenen Massen eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, die Entzündungserscheinungen, die in der Mundhöhle, im Oesophagus, Magen und Darm, soweit das Gift vorgedrungen, selten fehlen, die Entzündungen in der Niere<sup>4)</sup>, in der Harnröhre, falls nach der Intoxication noch Harn gelassen worden und von denen die der Niere sich schon durch grosse Mengen von Faserstoffgerinnsel, Eiweissgehalt und alkalische Reaction im Harn anzeigt. Dass selbst bei ausgedehnter äusserlicher Anwendung von Cantharidin (Spanischfliegenpflaster, namentlich Cantharidensalbe) tödtliche Vergiftungen möglich sind, ist nachgewiesen. Bei subcutaner Application kleiner Mengen des Giftes, auch bei direkter Injection ins Blut, sieht man bei Katzen und Hunden schnell den Tod eintreten. Wenn bei der letztbezeichneten Anwendung allerdings meistens die Entzündung im *Tractus intestinalis* weniger ausgesprochen ist, so wird sie doch selten ganz vermisst, auch lässt sich insofern eine Wirkung auf den-

<sup>1)</sup> Die käuflichen Canthariden enthalten zwischen 0,33—0,52% Cantharidin. Ueber andere blasenziehende Insecten ist eine Abhandlung Cooke's einzusehen, welche sich in mehreren Nrn. des Jahrg. 1871 des *Pharmaceutical Journ. and Transact.* befindet, ferner Beguin, „*Hist. des Insectes vesicants*“. Soissons 1874.

<sup>2)</sup> Ueber einen pharmacologischen Versuch an einem Menschen, der allerdings ziemlich ernsthatte Resultate herbeiführte, berichtet Schroff (*Zeitschr. d. Ges. der Aerzte in Wien*), XI. Jahrg., p. 490.

<sup>3)</sup> Ausführlicher habe ich über diesen Gegenstand in der *Pharmaceutischen Zeitschr. f. Russland*, Jg. VI. p. 1 u. den *Beitr. z. gerichtl. Chem.*, p. 234 berichtet.

<sup>4)</sup> Ueber die Veränderungen in der Niere vergl. Kobert, „*Comp. d. pr. Toxicologie*“. Stuttgart. Enke, 1887. p. 79.

selben nachweisen, als dem Tode meist Erbrechen und starke Durchfälle, namentlich aber eine ganz exquisite Absonderung von Schleim in den Tractus vorauf gehen. Die Nieren- und Harnröhren-Entzündung bleibt auch bei subcutaner Anwendung oder Injection ins Blut nicht aus, falls es überhaupt zur Harnabsonderung kommt.

§. 314. Durch Versuche, die ich selbst angestellt, oder durch meine Schüler ausführen liess<sup>1)</sup>, ist es bewiesen, dass das Cantharidin das Anhydrid einer Säure ist, welches von Kali-, Natron- und Ammoniaksolution ziemlich leicht gelöst und in geringer Menge auch von Schwefel-, Phosphor- und Milchsäure, leichter von Ameisensäure, aufgenommen wird. Die so entstehenden Verbindungen diffundiren sehr schnell durch thierische Häute. Selbst die Salze mit Kalk, Magnesia und Thonerde und den schweren Metallen sind meistens, wenn auch schwer löslich, so doch nicht ganz unlöslich. Auch Kochsalzlösung allein, mit Cantharidin auf eine Dialysatorfläche von thierischer Blase gebracht, vermittelt innerhalb 24 Stunden den Durchgang von soviel Cantharidin, dass man damit beträchtliche Blasen ziehen kann. Die Symptome, welche wir bei einer Vergiftung mit Cantharidin beobachten, machen einen schnellen Uebergang in das Blut wahrscheinlich. Zur Vermittlung der Resorption scheinen sowohl die sauren wie alkalischen Verdauungssäfte geeignet zu sein.

Dass aber ein solcher Uebergang von unverändertem Cantharidin ins Blut wirklich stattfindet, dass dieses Gift sogar theilweise durch den Harn wieder entleert wird und dass sich durch das Vorhandensein des Cantharidins im Harne die Entzündungen in Niere, Blase und Harnröhre erklären, dafür sind die nöthigen Beweise geliefert worden.<sup>2)</sup>

Wie aus dem Blute und Harne, so haben wir auch aus Leber, Nieren, Herz, Hirn, Muskelfleisch, namentlich aber aus dem Inhalte des Magens und Darmes und aus den Faeces damit vergifteter Thiere das Gift wieder abgeschieden. In den erstgenannten Organen fand sich das Gift auch nach subcutaner Application. Da bei Cantharidinvergiftungen, so oft sie untersucht worden, stets auch die Faeces und der Inhalt der untersten Theile des Darmes noch Cantharidin enthielten, sobald die Ueberbleibsel der grünen Flügeldecken den Beweis lieferten, dass die gifthaltige Substanz bis dorthin vorgedrungen, da also vom Tractus intestinalis aus keine vollständige Aufnahme geschieht, so würden auch diese Objecte bei der chemischen Untersuchung berücksichtigt werden müssen. Im Harne liess sich bei Vergiftung mit Cantharidin fast stets dann von dem Gifte nachweisen, wenn derselbe alkalisch reagirte und Albumin enthielt. Cantharidin-

<sup>1)</sup> Vergl. Архивъ судобнои мед. и обществ. гиг. Т. 1. — Pharm. Zeitschrift für Russl. Bd. 3. p. 165 und 6. p. 1 und 143. — Blum: „Beiträge zur Kenntniss des Cantharidins.“ Magist. Dissertation. Dorpat 1865. — Radocki: „Die Cantharidinvergiftung.“ Doctordissert. Dorpat 1866. — Masing: „Die Salze des Cantharidins mit unorg. Basis.“ Magist. Dissert. Dorpat 1866.

<sup>2)</sup> Vergl. Radocki a. a. O. und Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 6. p. 1.

gehalt habe ich in dem Inhalte einer durch Spanischfliegenpflaster gezogenen Hautblase meistens nicht darthun, dagegen das Vorhandensein von Cantharidin im Harn nach äusserlichem Gebrauch von Spanischfliegenpflaster oder Unguentum cantharidum unzweideutig feststellen können. Auch Pettenkofer hat schon früher in dem Blute eines Knaben, dem einige Tage vor dem Tode ein Emplastrum Cantharidum auf das Rückgrat gelegt war, eine blasenziehende Substanz constatirt.

Wenn man das Cantharidin für sehr unbeständig gehalten, so kann ich dem die Behauptung entgegenstellen, dass gerade im Gegentheile wenig organische Substanzen existiren, die grössere Beständigkeit zeigen. Wir haben aus einer Katzenleiche, die nach der Vergiftung mit Cantharidin 84 Tage in einem geheizten Raume aufbewahrt war, noch Cantharidin wiedergewinnen können und ich zweifle nicht daran, dass es aus einer exhumirten menschlichen Leiche noch nach 6 Monaten und länger wieder isolirt werden könnte.

§. 315. Das Cantharidin bietet ein interessantes Beispiel einer Substanz dar, die für einzelne Thiere (Kaninchen, Hunde, Katzen, Enten) ein starkes Gift, für andere, trotzdem es bei ihnen resorbirt und später excernirt wird, fast ohne Wirkung zu sein scheint (Igel, Hühner, Truthühner, Frösche). Im Muskelfleische von Hühnern, die mit spanischen Fliegen gefüttert waren, lässt sich Cantharidin deutlich nachweisen. Eine mit solchem Fleische gefütterte Katze haben wir unter allen Symptomen einer Cantharidinvergiftung sterben sehen.

§. 316. Wenn man früher hier und da den Versuch, Cantharidin bei einer Vergiftung darzuthun, anstellte, so ging man dabei von der Ansicht aus, dass das Cantharidin als indifferentes Körper frei und in Aether (Chloroform) löslich im Untersuchungsobjecte vorliegen müsse. Man begnügte sich deshalb damit, das Object auszutrocknen und den gepulverten Rückstand desselben mit Aether<sup>1)</sup> zu erschöpfen, oder man schüttelte, wenn der Gegenstand der Untersuchung flüssig war, wohl geradeswegs mit Aether oder Chloroform.<sup>2)</sup> Diese Behandlungsweise liefert nicht einmal immer das in den spanischen Fliegen vorhandene Cantharidin vollständig.

Cantharidin ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in warmem Wasser, in Salzlösungen (Kochsalz), in verdünnten Säuren ist es leichter löslich, als in kaltem destillirtem Wasser. Aus sauren wässrigen Lösungen lässt es sich durch Benzin, Aether, Chloroform, Amylalkohol ausschütteln, ebenso wo freies Cantharidin in einer wässrigen Flüssigkeit suspendirt ist. Aus diesem Grunde kann man dem Cantharidin bei der Untersuchung auf Alkaloide begegnen (§. 161. IV). Es können zur Untersuchung auf Cantharidin demnach die betreffenden Auszüge von der Untersuchung auf Alkaloide verwendet werden, doch ist man nicht sicher, dass durch Digestion mit verdünnter Schwefel-

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Barruel in den Annal d. Hyg. publ. T. 13 (1835), p. 455, der es so in Chocolate und in einem alkoholischen Getränke aufsuchte.

<sup>2)</sup> Tichborne cfr. Wittstein's Vierteljahrsh. Bd. 13 (1864), p. 429.

säure alles Cantharidin dem Objecte entzogen wird. In Wasser lösliche Basen, auch Magnesia- und Zinkoxyd, verbinden sich mit dem Cantharidin zu Salzen, die in Wasser leichter löslich sind, als das freie Cantharidin. Aus der Lösung dieser Salze lässt sich Cantharidin durch Aether, Chloroform etc. nicht ausschütteln. Aus den Salzen mit Kali, Natron etc. wird Cantharidin durch stärkere Säuren wieder abgeschieden. Wenn in einer Kalilösung von Cantharidin zugleich Fettsäuren vorhanden sind, so bleibt beim Uebersättigen mit Schwefelsäure ersteres in der wässrigen Flüssigkeit. Ein Alkoholauszug aus Canthariden, mit schwefelsäurehaltigem Wasser verdünnt, scheidet das gelöst gewesene Fett ab, welches unter diesen Umständen ebenfalls kein oder wenig Cantharidin enthält.

Cantharidin ist zwar an sich wenig flüchtig, in beträchtlicherer Menge sublimirt es erst bei etwa 180°. Dagegen wird es in Gemeinschaft mit Wasserdämpfen, Alkoholdämpfen etc. schon bei weit niedriger Temperatur verflüchtigt.<sup>1)</sup>

Die Abscheidung des Cantharidins gelingt am Besten durch Ausschütteln mit Chloroform. Man erhält dabei meist fetthaltige Rückstände, welche bei mikroskopischer Beobachtung, auch falls überhaupt Cantharidin in ihnen enthalten sein sollte, doch nur dann krystallinische Partikelchen zeigen dürften, wenn grössere Mengen des Giftes zu erwarten sind. Dagegen wird, selbst wenn nur 0,00014 Gramm Cantharidin anwesend sind, dieses Quantum hinreichen, um auf der Oberhaut des menschlichen Körpers Blasen hervorzurufen. Sollten keine Fette im gewonnenen Rückstande vorhanden sein, so kann man, bevor man ihn auf seine blasenziehende Eigenschaft prüft, einige Tropfen Mandelöl zumengen.

Bei Untersuchung von Harn kann man so verfahren, dass man denselben mit Schwefelsäure stark sauer macht und direct mit Chloroform behandelt. Nur wenn grosse Mengen Eiweiss vorhanden wären, würde man besser dieses erst durch Alkohol fällen.

Einzelne Proteinstoffe haben eine Neigung das Cantharidin so fest zu halten, dass es erst dann an Lösungsmittel abgegeben wird, wenn jene zerstört worden. Es hat desshalb grosse Mühe gemacht, Cantharidin im Blute nachzuweisen, was umso mehr auffallen musste, als einer Mittheilung Buhl's<sup>2)</sup> zufolge, es Pettenkofer gelungen war, im Herzblute eines jungen Menschen, der mehrere Tage, nachdem man ihm ein Vesicator auf das Rückgrat gelegt hatte, verstorben war, Cantharidin dadurch dazuthun, dass er das Blut ohne Weiteres mit Aether behandelte. Der Rückstand nach Verdunsten des Aetherauszuges hat auf der Conjunctiva eines Kaninchens Blasen gezogen.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Vergl. Rennard, „Das wirksame Princip im wässrigen Destillate der Canthariden“. Diss. Dorpat 1871.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. rat. Med. von Henle u. Pfeufer. Bd. 8 (1856), p. 32.

<sup>3)</sup> Radecki hat mehrmals cantharidinhaltige Verdampfungsrückstände, die auf der Haut unseres Körpers oder an den Lippen junger Katzen deutlich Blasen zogen, auf die Conjunctiva eines Kaninchen gebracht. Es entstand dadurch

Die Methode, durch die wir immer glücklichen Erfolg bei Untersuchung von Blut und Körpertheilen auf Cantharidin erzielen konnten, ist folgende: Die zu untersuchenden Substanzen werden, wenn nöthig, fein zerschnitten, mit Kalilauge (1 Theil Kalihydrat auf 12—15 Th. Wasser)<sup>1)</sup> in einer Porzellanschale so lange erhitzt, bis eine durchaus gleichartige Flüssigkeit entstanden ist. Die Flüssigkeit wird, nachdem sie erkaltet, wenn nöthig, mit soviel Wasser verdünnt, dass sie nicht allzu dickflüssig ist, dann mit Chloroform ausgeschüttelt, um Verunreinigungen fortzunehmen, endlich, nachdem das Chloroform abgetrennt worden<sup>2)</sup>, mit Schwefelsäure soweit übersättigt, dass sie stark sauer reagirt und sogleich mit etwa dem 4fachen Volum Alkohol von 90—95<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Tr. gemischt. Das Gemisch wird eine Zeitlang im Sieden erhalten, dann heiss filtrirt, das Filtrat möglichst stark erkaltet und noch einmal filtrirt, dann durch Destillation vom Alkohol befreit. Die zurückbleibende wässrige Flüssigkeit wird nun mit Chloroform in der oben beschriebenen Weise behandelt, nachdem zuerst die an den Wandungen der Retorte haftenden Substanzen, soweit sie in Chloroform löslich sind, durch dasselbe aufgenommen worden. Alle Chloroformauszüge werden verdunstet, der Rückstand mit etwas heissem Mandelöl aufgenommen und auf seine blasenziehende Kraft untersucht. Aus Gemengen von 0,1 Grm. Cantharidenpulver mit 100 CC. Speisemischung konnte ich so noch Cantharidin abscheiden.

Die nach obiger Methode durch Erhitzen mit Kali erhaltene Masse kann man auch der Dialyse unterwerfen, dann das Diffusat mit Schwefelsäure übersättigen und sogleich mit Chloroform ausschütteln (§. 15. 6).

Der Versuch, aus dem Rückstande der obengenannten Körpertheile krystallinisches Cantharidin zu gewinnen, wird mitunter erfolglos bleiben. Von der blasenziehenden Eigenschaft überzeugt man sich am besten, indem man das noch warme, in Oel aufgenommene Residuum in ein Stück sogenannter englischer Charpie einziehen lässt und dies mit Heftpflaster auf der Brust<sup>3)</sup> befestigt.

Selbstverständlich muss man, wie ich das schon oben angedeutet habe, dafür Sorge tragen, dass nicht die Chloroformlösung, die man verdunsten will, durch anhängende Schwefelsäure verunreinigt sei. Man kann, wenn man die saure wässrige Flüssigkeit nicht sehr sorgfältig entfernt, sehr grosse Fehler machen.

wohl eine Entzündung der Binde- und Hornhaut: Blasen auf der Conjunctiva hat er niemals entstehen sehen. Seine Erfahrungen stimmen mit denen Puczniewsky's (*De venenis praesertim Cantharidino etc. post intoxicationes in sanguine reperendis*. — Diss. inaug. — Dorpat 1858, p. 16). Vergl. auch die Angabe des Letzteren, dass häufig ohne nachweisbare äussere Veranlassung Bläschen auf der Conjunctiva der Kaninchen entstehen.

<sup>1)</sup> Blut bedarf etwa das Doppelte an Kalilauge.

<sup>2)</sup> Vergl. auch Husemann im N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 30, p. 1.

<sup>3)</sup> Es ist besser, auf die Brust zu legen, als auf den Oberarm, weil es an ersterer Stelle weit ruhiger und fester liegt.

Sollte man erwarten dürfen, dass etwas grössere Mengen (etwa  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{30}$  Gramm) gefunden werden, so behandle man den Rückstand nach dem Verdunsten des Chloroforms mit Petroleumäther, welcher fast nur Fett löst und dann mit einigen CC. 90 procentigen Alkohols. Derselbe würde neben vielen fremden, färbenden Stoffen soviel Cantharidin lösen, dass mit dem Verdunstungsrückstande der Lösung Blasen hervorgebracht werden können. Der grössere Theil des Cantharidins aber würde ungelöst zurückbleiben und an seiner krystallinischen Beschaffenheit, seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, seiner Löslichkeit in Chloroform und in verdünnter warmer Kali- und Natronlauge erkannt werden.

§. 317. Die Krystallform des Cantharidins ist zweifelhftig. Es kommen rechtwinklig vierseitige Säulen mit vierflächiger, auf die Flächen aufgesetzter Zuspitzung, häufig auch tafelförmige Krystalle vor.<sup>1)</sup> 100 Theile Alkohol (99 ° Tr.) lösen bei 18° C. 0,125 Theile; ebensoviel Schwefelkohlenstoff 0,06 Theile; Aether 0,11 Theile; Chloroform 1,20 Theile; Benzol 0,20 Theile Cantharidin. Chromsaures Kali, mit Schwefelsäure gemengt, zersetzt das Cantharidin, indem das Erstere zu grünem Chromoxyd reducirt wird.

Um das Cantharidin weiter zu constatiren, kann es in möglichst wenig Kali- oder Natronlauge gelöst werden. Die Lösung muss beim Verdunsten im Wasserbade Krystalle eines Salzes liefern, die in Alkohol schwer löslich sind, deren nicht zu verdünnte wässrige Lösung mit Chlorcalcium und Chlorbaryum weisse, mit Kupfervitriol und schwefelsaurem Nickeloxydul grüne, mit schwefelsaurem Kobaltoxydul rothe, mit Bleizucker, Quecksilberchlorid und Silbersalpeter weisse krystallinische Niederschläge liefert. Die Formen dieser gehören, mit Ausnahme der des klinorhombischen Bleisalzes, dem rhombischen Systeme an. Mit Palladiumchlorür entsteht sofort ein gelber, haarförmig krystallinischer Niederschlag, dem später noch Krystalle, die mit dem Nickel- und Kupfersalze isomorph sind, folgen. (Vergl. Masing a. a. O.)

§. 318. Als Corpus delicti reiche man eine Probe des Cantharidin oder seiner ebengenannten Metallniederschläge ein. Gelingt es nicht, das Gift rein zu isoliren, so muss man sich darauf beschränken, eine Probe des blasenziehenden Rückstandes, der beim Verdunsten der Chloroformlösung bleibt, vorzulegen.

§. 319. Hat man Cantharidin in Substanz abgesehen, so kann man die aus einer bekannten Menge des Objectes gewonnene Masse auf einem tarirten Filter sammeln und wägen. Dem Gewichte der Masse muss die im Alkohol gelöste Quantität zugezählt werden.<sup>2)</sup>

§. 320. In verbrecherischer Absicht wird meist die Tinctur der spanischen Fliegen mit Punsch u. dergl. angewendet. Sollte in einem solchen „Liebestrank“ das Gift aufgesucht werden, so kann man wie bei der Prüfung des Harns verfahren. Ist Cantharidentinctur in grosser Menge zugemengt, so wird ein solches Gemisch bei ruhigem Stehen Tropfen grünen Oeles absetzen, welches aus den spanischen Fliegen stammt, aber, da das Cantharidin in dem wässrigen Flüssig-

<sup>1)</sup> Siehe darüber meine „Werthbest. starkwirk. Drogen.“

<sup>2)</sup> Die Krystalle erhält man gut aus Lösungen in starker heisser Ameisensäure.

keitsgemische bleibt, meistens nicht blasenziehend wirkt. Petroleumäther entzieht dieses Oel.

Ist eine Vergiftung durch Cantharidenpulver ausgeführt, so wird man die Contenta und Faeces selten vergeblich auf Ueberbleibsel der grünen Flügeldecken dieser Thiere untersuchen. Nach mehreren Tagen, selbst Wochen werden sich dieselben in Falten der Magen- und Darmschleimbaut finden. Hat man grössere Mengen zu erwarten, so suche man durch Schlemmen mit Wasser diese Rudimente abzuspielen. Ist von der Intoxication bis zum Tode längere Zeit vergangen, so spanne man Stücke der Magen- und Darmschleimhaut möglichst straff auf eine Glas- oder Holzplatte, lasse trocknen und sehe nach dem Trocknen zu, ob sich grünlich flimmernde, scharfkantige Partikelchen auffinden lassen (Poumet). Da die Flügeldecken der Fäulniss lange widerstehen, darf man auch in monatelang beerdigt gewesenen Leichen nach ihnen suchen.

Dass man dort, wo Cantharidin in kleinen Mengen nachgewiesen, die Frage nicht ausser Acht lassen muss, ob dasselbe nicht etwa von einem angewendeten Cantharidenpflaster oder von länger fortgesetztem Gebrauch von Einreibungen mit Tinctura oder Unguentum Cantharidum herstanme, geht schon aus dem früher Gesagten hervor (§. 314). Sehr wichtig ist auch die Frage, ob in einem Untersuchungsobjecte gefundenes Cantharidin nicht etwa zufällig (mit der Nahrung) in dasselbe gelangte (vergl. §. 315).

Ueber den in den spanischen Fliegen beobachteten flüchtigen Stoff, der bei einer Destillation des angefeuchteten Pulvers schon bei 100° mit Wasserdämpfen überdestillirt und dessen wässrige Lösung, bei Thieren innerlich angewendet, dem Cantharidin ähnlich wirkt, wissen wir durch Rennard, dass er mit Cantharidin identisch ist. In den Angaben der älteren Autoren über Aqua Tofana findet man fast überall, dass eine Art dieses, seiner Zeit so gefürchteten, Giftes ein Destillat von Wasser (Weingeist) mit Canthariden repräsentirt.

§. 321. Es bleibt die Frage zu erörtern, ob nicht nach den Methoden, die ich hier für die Abscheidung des Cantharidins gegeben habe, auch andere blasenziehende Gifte, die mit demselben verwechselt werden können, zu isoliren sind. Ich muss dies für alle bekannten blasenziehenden Gifte verneinen, wenigstens in Bezug auf die Methode, bei welcher Behandlung mit Kalilauge in Anwendung kommt. Von blasenziehenden Stoffen wird das ätherische Senföl<sup>1)</sup> bei der bezeichneten Behandlung theils verflüchtigt, theils zersetzt

<sup>1)</sup> Ebenso die flüchtigen Schärfen der Rhizoma Ari und des Bulbus Scillae. In den Blättern des Rhus Toxicodendron hat Maisch eine flüchtige Säure als wirksamen Bestandtheil erkannt. Dieselbe ist der Ameisensäure nicht unähnlich, giebt aber ein sehr schwer lösliches Bleisalz und ein Quecksilberoxydsalz, welches beim Erwärmen nicht reducirt wird. Sie wirkt blasenziehend (cfr. Ztschr. f. Chem. Jahrg. 1866, pag. 218). Ihre Abscheidung könnte wie bei der Essigsäure versucht werden. Ueber eine Vergiftung siehe Jahrb. f. Med. Bd. 133, p. 295.

(§. 82). Die wirksamen Bestandtheile des Euphorbiums<sup>1)</sup> und des Seidelbastes (§. 330) widerstehen ebenfalls der Einwirkung von starkem Kali nicht. Anemonol (Ranunculol) oder Anemonencamphor<sup>2)</sup> und Anemonin werden vom Kali gelöst und erstere haben dann ihre blasenziehende Kraft eingebüsst. Es sind dies Bestandtheile mancher einheimischer Anemone- und Ranunculus-Arten. Anemonol ist flüchtig. Im Aqua Pulsatillae der Pharmacopoe findet sich Anfangs Anemonol, welches durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Beim Aufbewahren des Aqua Pulsatillae spaltet sich diese Substanz in Anemonsäure und Anemonin, und dann kann letzteres durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt werden.

Anemonencamphor oder Anemonol (Ranunculol) und Anemonin lassen sich aus sauren wässrigen Lösungen nicht durch Petroläther, wohl aber durch Benzin und Chloroform ausschütteln, ersterer als eine ölige oder wenn rein, rhombisch krystallisirende, stark blasenziehende, letzteres als eine krystallinische Substanz, der blasenziehende Wirkung abgeht. Will man sie in Mischungen oder Organen aufsuchen, so kann man eine Destillation vermeiden, wenn man das Object mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Eisessig durchtränkt, nach längerem Durchkneten soviel Wasser hinzugiebt, dass colirt werden kann, abpresst, die Flüssigkeit zur Reinigung von Fett etc. mit Petroläther schüttelt und ihr dann das Anemonol oder Anemonin durch Benzin entzieht. Nach derselben Methode lässt sich allerdings auch Cantharidin isoliren, nicht aber, wie gesagt Anemonol und Anemonin durch die in §. 316 angegebene Methode für Cantharidin (mit Kalilauge).

§. 322. Characteristische Reactionen des Anemonencamphors kann ich ausser den schon erwähnten leider nicht angeben, da ich ihn bisher rein noch nicht unter Händen gehabt habe.

Bei Thierversuchen<sup>3)</sup> mit Anemonencamphor (Anemonol, Ranunculol) haltenden Pflanzentheilen resp. deren Auszügen wurde bald Erbrechen und nach dem Tode im Ganzen das Bild einer corrosiven Gastritis beobachtet. Man fand den Magen stark injicirt, starke Hyperämie des Duodenum, der Corticalsubstanz der Nieren und im Gehirn; das Blut flüssig und die Leber blutreich. Im Erbrochenen wurde Anemonol nachgewiesen, im Harn nicht, auch nicht nach dem Tode in den verschiedenen Organen. Clarus vermuthet, dass Anemonol auch im Körper zu Anemonin und Anemonsäure zersetzt werde.

§. 323. Anemonin unterscheidet sich schon durch seine Krystallform, seine Zersetzbarkeit mit Kalilauge vom Cantharidin, es kommt noch hinzu, dass sich in Kalilauge Anemonin mit gelber, beim Erwärmen orange Farbe auflöst und dass, wenn man Anemonin eine

<sup>1)</sup> Vergl. Flückiger im N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 29, p. 130 u. p. 136.

<sup>2)</sup> Beckurts nennt, nachdem er den blasenziehenden Bestandtheil der Anemonearten etc. krystallinisch erhalten hatte, diesen „Anemonencamphor“, im Wesentlichen wird er mit dem Anemonol der früheren Autoren identisch sein.

<sup>3)</sup> Vergl. Basiner, „Die Vergiftung mit Ranunkelöl, Anemonin, Cardol“, Diss. Dorpat 1881 u. Dragendorff, Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1882.

Zeit lang mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, dann aber die Lösung bei Zimmertemperatur auf dem Uhrgläschen verdunsten lässt, ein violett-röthlicher Rückstand bleibt (0,03 Grm. Anemonin.)

Bei Thierversuchen mit Anemonin (bis zu 0,34 Grm. bei Katzen) fanden sich die beim Anemonol und Cantharidin beobachteten Veränderungen im Darne und in den Nieren nicht. Man fand die rechte Herzkammer nebst Vorhof und den grossen Venen mit Blut überfüllt, die Lungen ziegelroth, die Leber blutreich, die Hirnhäute stark hyperämisch. Im Erbrochenen, Inhalt des Magens, Dünn- und Dickdarmes fand sich Anemonin, ebenso im Harn, nicht im Blute, der Leber und Milz. Bei Fröschen bewirkt Anemonin Verlaugsanung und Unregelmässigkeit der Respiration, Verhinderung der willkürlichen Bewegungen bei ziemlich unveränderter Reflexerregbarkeit.<sup>1)</sup>

§. 324. Cardol, der blasenziehende Stoff der sog. Elephantenläuse (*Anacardia orientalia* und *occidentalia* — Früchte von *Anacardium occidentale* L. und *Semecarpus Anacardium* L.) wird bei kurzer Einwirkung von sehr verdünnter Kalilauge allerdings nicht völlig zerstört. Durch spätere Behandlung mit Alkohol, Schwefelsäure und Chloroform wird eine Substanz isolirt, die wenigstens Hautröthung verursachen kann. Lässt man längere Zeit concentrirtere Kalilösung in der Wärme wie im §. 316 einwirken, so wird Cardol vollständig zerlegt.

Die Cardole, denn es handelt sich, wie später gezeigt werden soll, um zwei verschiedene Substanzen dieses Namens, scheinen gleichfalls schon beim Verdunsten von Aether, Alkohol, Wasserlösungen in der Wärme theilweise verflüchtigt zu werden. Man isolirt aus Mischungen und Organen die beiden Gifte am besten nach der in §. 321 angegebenen Methode, die man nur insofern modificiren muss, als Cardol schon durch Petroläther, allerdings aber auch durch Benzol und Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Man erhält Cardol als ölige, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leichtlösliche Masse.

Das Cardol des *Anacardium occidentale* färbt sich mit Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. anfangs rosa, dann braun, dann wieder dunkelbraun. Wässrige Kalilauge löst es blassröthlich, beim Stehen an der Luft wird die Lösung dunkelroth. Alkoholische Kalilauge löst gelbroth, um später an der Luft gleichfalls dunkelrothe Farbe anzunehmen (auf dem Uhrgläschen violettroth, ähnlich Anemonin). In der alkoh. Lösung des Cardols bewirkt bas. Bleiacetat weissen, bald röthlich werdenden, Kupferacetat grasgrünen Niederschlag.

Cardol aus *Semecarpus Anacardium* löst sich in Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. braunroth und die Mischung wird auf Zu-

<sup>1)</sup> Uebrigens muss ich nach der neuesten Arbeit Beckurts annehmen, dass die Versuche Basiner's mit Anemonin z. Th. mit einem Material ausgeführt wurden, welches kleine Mengen von Anemonenampulor enthielt. Vergl. Jahresl. f. Pharm. Jg. 1885, p. 133.

satz von Kalilauge dunkelmahagonibraun. Beim Uebergiessen mit wässriger und alkohol. Kalilauge wird es grün, bei längerem Stehen braun. Bas. Bleiacetat fällt es aus alkohol. Lösung grün-schwärzlich. Diese Differenzen der beiden Cardole sind vorläufig nicht auf fremde Beimengungen zurückzuführen und da auch in der Wirkung Differenzen beobachtet sind (Cardol. vesicans, Cardol. pruriens), so glaubte ich hier von zwei verschiedenen Cardolen sprechen zu dürfen.

In der Wirkung auf die Haut, auch der Intensität ersterer, kommen die Cardole dem Cantharidin nahe; man hat deshalb, falls sie nachgewiesen werden sollen, gleichfalls den physiol. Versuch zu Hülfe zu nehmen. Ich kann aber nur rathen dabei vorsichtig zu sein, besonders wenn es sich um Cardol pruriens (aus Semecarp. Anacard.) handelt. Selbst nach Application ziemlich kleiner Mengen geht mitunter von der ersten, wenn auch nur Haselnuss grossen Blase ein Eczem mit starker Röthung, Jucken etc. aus, das sich allmählich über einen grösseren Theil des Körpers verbreitet. Es bilden sich lins- bis bohngrosse Papeln, kleinere und grössere Bläschen; fast meint man, dass der Inhalt derselben, wenn er auf neue Hautstellen kommt, ja auf andere Personen übertragen wird, das Uebel verbreitet.<sup>1)</sup>

Sehr merkwürdig ist es, dass bei dieser Wirkung nach äusserlicher Anwendung die Cardole wenig energisch nach innerlicher Application bei Thieren reagiren, trotzdem eine theilweise Resorption derselben sich nachweisen lässt. Dosen von 0,15 — 0,28 Grm. bewirken bei Katzen innerhalb 2 Tagen nur leichte Parese der hinteren Extremitäten, Apathie und Diarrhoen. Selbst nach 0,56 Grm. erholte sich das Thier allmählig wieder. Der Harn wurde cardolhaltig gefunden. Bei Thieren, welche nach Anwendung per os strangulirt wurden, liess sich Cardol im Magen, Darm, den Faeces, nicht aber im Blute, der Leber, im Hirn, in der Milz und den Nieren auffinden. Der grössere Theil des eingeführten Cardols scheint sich im Körper zu zersetzen. Bei der Section von mit Cardol behandelten Thieren fand sich die Magenschleimhaut blass, gefaltet. In den unteren Theilen des Dünndarmes erst zeigten sich starke Hyperämie und einige Sugillationen der Schleimhaut, welche z. Th. mit röthlichem Schleim bedeckt war.

Die Angabe von Wilms, dass sich in den Arnikablüthen ein wie Cantharidin wirkender und wie dieses zu isolirender Stoff finde, hat sich nicht bestätigt.<sup>2)</sup>

### Drastica und harzige Substanzen.

§. 325. Diese Substanzen kommen meistens als Beimengungen alkoholischer Flüssigkeiten, seltener in Leichentheilen zur Unter-

<sup>1)</sup> Herr Basiner hat unter einer solchen Vergiftung schwer zu leiden gehabt. Conf. dessen Dissert. und meinen Bericht in der Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 1882.

<sup>2)</sup> Jahresb. f. Pharm. Jg. 1874.

suchung. Ich will deshalb zunächst auf die Frage, wie sie in alkoholischen Getränken aufgesucht werden können, eingehen.

Um eine alkoholische Flüssigkeit auf Aloe, Myrrha, Jalapenharz, Lärchenschwamm (Agaricum), Coloquinten u. dergl. zu prüfen, verdunstet Hager eine Portion derselben im Wasserbade. Der trockene Rückstand soll, nachdem er gepulvert worden, zunächst mit Wasser von den darin löslichen Stoffen befreit und dann wieder getrocknet werden. Beim Behandeln mit Aether oder Chloroform muss er dann an diese Lösungsmittel die harzigen Bestandtheile des Lärchenschwammes, der Myrrha und des Scammonium abgeben, diejenigen aus der Aloe, den Coloquinten, der Jalapa sind darin unlöslich.

Das Harz des Lärchenschwammes löst sich auch in Schwefelkohlenstoff, schwer in Benzin, wenig in wässriger Sodalösung, nicht in Petroleumäther. Kochende Lösung von Oxalsäure entzieht ihm nichts, das Filtrat wird durch Gerbsäure nicht verändert. Das Harz des Lärchenschwammes ist röthlich gefärbt, sehr bitter.

Das Myrrhenharz (d. h. der in Alkohol lösliche Bestandtheil der Myrrha) ist in Schwefelkohlenstoff nur zur Hälfte löslich, der Rückstand löst sich in Weingeist. Das in Schwefelkohlenstoff gelöste färbt sich, wieder verdunstet, mit 20–25 procentiger Salpetersäure befeuchtet, violett. Myrrhenharz giebt an wässrige Sodalösung kaum etwas ab. Das Myrrhenharz zeigt namentlich beim schwachen Erwärmen den charakteristischen Geruch der Myrrha, es ist weit weniger bitter und schmeckt mehr aromatisch als das Harz aus dem Lärchenschwamme.

Scammoniumharz ist nicht bitter, an Schwefelkohlenstoff giebt es nur etwa 2<sup>o</sup>/<sub>0</sub> ab, an Sodalösung nichts. Mit Salpetersäure gekocht, schmilzt es zu öligen Massen, die Salpetersäure wenig färben.

Der in Aether und Chloroform unlösliche Theil des Rückstandes könnte den harzigen Bestandtheil der Aloe, Coloquinten und Jalape enthalten. Eine kalte wässrige Lösung von Soda würde vorzugsweise nur die der Aloe und den Coloquinten entstammenden Stoffe lösen, der nicht bitter schmeckende Bestandtheil der (üchten) Jalape, Convolvulin<sup>1)</sup> bleibt grösstentheils ungelöst. Derselbe ist in Aether und Benzin unlöslich. Chloroform löst höchstens 7<sup>o</sup>/<sub>0</sub> davon; er wird durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt (siehe später).

Aloeharz ist bitter, leicht löslich in wässriger Sodalösung. An wässrige Solution von Oxalsäure giebt es einen Theil ab, letzterer liefert mit Gerbsäure reichliches Präcipitat. Das Aloeharz giebt, mit Salpetersäure (1,4 spec. Gew.) gekocht, eine gelbrothe Lösung. Wird diese vom Säureüberschusse durch Verdunsten befreit, der Rückstand in siedendem Wasser gelöst, so entsteht beim Erwärmen mit etwas Kali und Cyankalium dunkelblutrothe Färbung, ebenso, falls mit Kali und Schwefelammonium oder Kali und Traubenzucker erhitzt wird (siehe später). — Das Aloeharz wird auch von einer wässrigen Trauben-

<sup>1)</sup> Jalapenstengel geben ein Harz (Jalapin), das Aether völlig und die andern genannten Lösungsmittel zum Theil lösen und das ebenfalls durch concentrirte Schwefelsäure roth gelöst wird.

zuckerlösung aufgenommen, die den harzigen Stoff der Coloquinten (nicht Colocynthin) ungelöst lassen soll (vergl. weiter §. 327).

Der in Alkohol lösliche Theil der Coloquinten ist äusserst scharf bitter. Zum grossen Theil ist er löslich in Soda- und Oxalsäurelösung. Die Lösung in letzterem Vehikel wird durch Gerbsäure gelbweiss präcipitirt. In Salpetersäure ist der aus den Coloquinten ausgezogene Stoff nur zum kleinsten Theile löslich, indem er dieselbe gelb färbt.<sup>1)</sup> Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich Colocynthin gelb dann hochroth, mit Fröhde'schem Reagens schön kirschroth. (§. 161, ferner §. 328), dasselbe wird aber durch Wasser gelöst.

In Alkohol löst sich auch das Elaterin, der Bitterstoff des in der Medicin benutzten Springgurkenextractes (Elaterium). Elaterin theilt mit dem Colocynthin die gelbe, allmählig ins rein Rothe übergehende Farbe, welche ihm reine Schwefelsäure ertheilt; es unterscheidet sich dadurch, dass es mit Fröhde'schem Reagens nur grün und braun, nicht violett gefärbt wird (§. 161).

Der wirksame Stoff des Guttigummis, die Cambogiasäure, ist in Alkohol und Aether mit orangegelber Farbe löslich. Beim Mischen dieser Lösungen mit Wasser wird derselbe gelb gefärbt. Kali und Natron verändern die Farbe der Lösungen in Blutroth, essigsäures Bleioxyd fällt mit letzteren Gemischen gelben Niederschlag von cambogiasaurem Blei.

Der scharfe Stoff des spanischen Pfeffers (Capsicin), der ebenfalls einmal bei einer solchen Untersuchung vorkommen könnte, ist ein in Alkohol, Aether und Terpentinöl lösliches, in Wasser schwerlösliches Weichharz.

Auch dieses kann man bei der Untersuchung auf Alkaloide (vergl. §. 161, III) auffinden, bei der es von saurer wässriger Flüssigkeit an Petroleumäther, reichlicher an Benzin und Chloroform, ausgeliefert wird. Das von Felletar aufgefundene, dem Coniin ähnliche Alkaloid des Capsicum wird wie dieses gesucht. Unterschiede zwischen dem Coniin und diesem Alkaloid wurden in §. 265 erwähnt.

Ueber die Bestandtheile der Gewürznelken und des Piments war in §. 236 und 257, Anm., über das Cascarillin und Absinthiin in §. 161, IV, über das Piperin §. 194 die Rede. Was die beiden ersteren angeht, so geben sie aus ihren schwefelsäurehaltigen wässrigen Auszügen an Petroleumäther das vorhandene ätherische Oel ab. Dem Gewürznelkenauszuge kann dann durch Benzin, besser Amylalkohol, das in kugeligen Drusen krystallisirende Caryophyllin entzogen werden. Der saure Auszug des Piments giebt an Benzin, Chloroform und Amylalkohol einen amorphen Stoff ab, den Schwefelsäure allmählich kirschroth, Salpetersäure mitunter violett färbt, während der alkalisch gemachte Auszug an Petroleumäther ein dem Coniin ähnliches Alkaloid überlässt. — Cascarillin und Absinthiin gehen aus sauren wässrigen Auszügen in Benzin über.

<sup>1)</sup> Ich entnehme dies Hager, Pharm. Centralhalle 1865, p. 58 und Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 3, p. 482.

Enthält ein Liqueur Crocin, den färbenden Stoff des Safrans, so kann dasselbe nach Entfernung des Alkohols aus dem wässrigen Verdunstungsrückstande durch Bleiessig gefällt werden. Der Bleiniederschlag wird in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zer setzt, das entstandene Schwefelblei abfiltrirt und das demselben anhaftende Crocin durch Auskochen mit Alkohol gewonnen. Die alkoholische Lösung hinterlässt es als gelbrothen Rückstand, der in Wasser und Weingeist löslich ist, in Aether schwerlöslich und der mit concentrirter Schwefelsäure indigoblau wird (dieselbe Reaction giebt aber auch der Farbstoff des Orleans und der gelben Rüben (*Daucus Carota* etc.).

Sollte eine der hier genannten Substanzen isolirt worden sein, so ist es nöthig, die Identität des gefundenen Stoffes mit einer Probe der reinen Droge durch Controleversuche darzuthun.

§. 326. Wenn einmal mit den letztgenannten harzigen oder glycosidischen Stoffen eine Vergiftung stattgefunden hätte, oder wenn zu erwarten wäre, dass sie als Medicament in Mischungen gelangt wären, die aus anderen Gründen den Gegenstand ger. chemischer Untersuchungen bilden, so könnte man auch versuchen, dieselben aus dem getrockneten und dann gepulverten Untersuchungsobjecte (Erbrochenes, Speisereste, Medicamente, Magen- und Darminhalt) durch die geeigneten Lösungsmittel auszuziehen.

Für das Jalapin und Convolvulin, *Colocynthin* und *Elaterin*, sowie für den Nachweis der *Aloe* sind übrigens seit Erscheinen der zweiten Aufl. dieses Buches neue Erfahrungen gesammelt, die hier nachgetragen werden sollen.

Köhler hatte in Gemeinschaft mit Zwicke die Harze der echten Jalapa, der *Jalapa laevis*, des *Scammonium* und *Turpeth* bearbeitet.<sup>1)</sup> Bei mit Convolvulin vergifteten Thieren fanden sie dasselbe im Erbrochenen, im Magen- und Darminhalte wieder. Nicht nachzuweisen war es im Harn und in der Galle. Die dabei benutzte Methode bestand im Wesentlichen in einer Extraction des getrockneten Objectes mit kochendem Alkohol. Das vom grösseren Theile des Alkohols wieder befreite Extract schied beim Zumischen von Wasser das Harz ab, das durch Behandlung mit Aether und Benzin gereinigt und durch sein Verhalten gegen conc. Schwefelsäure erkannt wurde.

Der Nachweis des Jalapins in künstlichen Mischungen wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, mit dem Unterschiede, dass schliesslich das Harz in Aether gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht, mit verdünnter Salzsäure, welche Fette ungelöst lässt, behandelt wurde und das von dieser gelöste Jalapin durch Kalilauge (Ueberschuss zu vermeiden, D.) wieder abgeschieden wurde. Letzteres wurde abfiltrirt,

<sup>1)</sup> N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 32. p. 1 und „Die wirksamen Bestandth. der Convolvulaceen“ v. G. Zwicke. Inaug.-Dissert. Halle 1869. Schon früher hatte Bernatzik (Wiener med. Jahrb. Jg. 1862 und 1863) Versuche gemacht, um Convolvulin und Jalapin im Thierkörper und seinen Excreten nachzuweisen. Er fand es spurweise in den Faecalmassen, aber nicht im Harn.

nochmals in Aether gelöst, nach Verdunsten desselben in Kalilauge aufgenommen und mit Aether oder Amylalkohol ausgeschüttelt. Auch hier wurde das amorph hinterbleibende Jalapin durch Schwefelsäure constatirt.

Ich hatte s. Z. gefunden<sup>1)</sup>, dass sowohl die echte als die leichte Jalapa an schwefelsäurehaltiges Wasser etwas abgiebt, welches diesem durch Amylalkohol wieder entzogen wird und die Schwefelsäure-reaction wie Convolvulin und Jalapin giebt.

Durch die Versuche, welche ich durch Herrn Dr. Müller<sup>2)</sup> ausführen liess, wurde bestätigt, dass, wie schon Bernatzik gefunden, weder Convolvulin und Jalapin noch ihre nächsten Zersetzungsproducte soweit sie noch die Schwefelsäurereaction theilen (Convolvulinsäure etc.) im Harn nachzuweisen waren. Auch in den Faeces konnte Müller sie nicht darthun. Wurden Thiere, nachdem ihnen vor einigen Stunden Convolvulin oder Jalapin per os beigebracht war, getödet, so fand sich im Blute eine in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Substanz, welche die Reaction des Convolvulins oder Jalapins besass (nicht Convolvulinsäure etc., möglicherweise aber, wenn nicht Convolvulin etc. selbst, Convolvulinol). Gleiches Resultat ergab die Untersuchung des Darminhaltes und im Magen handelte es sich noch sicher um Convolvulin und Jalapin selbst. Im Duodenum waren diese durch Einfluss der Galle schon gelöst und im Dünndarm vielleicht schon theilweise in Convolvulinsäure etc. umgewandelt; im Dickdarne scheinen vorzugsweise die beiden Substanzen resorbirt zu werden oder sehr weitgehende Zersetzungen zu erfahren, so dass hier die Reactionen fast oder ganz anfhören.

Um Convolvulin und Jalapin in Mischungen, Excreten etc. aufzusuchen, wurden diese entweder direct mit 3 Gewth. Alkohol von 96<sup>o</sup>/<sub>10</sub> und etwas Schwefelsäure ausgezogen, von dem Auszug der Weingeist verdunstet, der wässrige Rückstand zunächst durch Ausschütteln mit Benzin (das kein Convolvulin oder Jalapin löst) gereinigt, demselben dann durch Ausschütteln mit Chloroform das Drasticum entzogen, dieses nach Verdunstung seiner Chloroformlösung wieder in absolutem Alkohol gelöst und nach Verdunstung letzterer Lösung zu den betreffenden Reactionen verwendet. Oder es wurde zunächst das Object mit Natron durchfeuchtet und nach längerer Einwirkung desselben, die Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol etc. wie oben vorgenommen. Bei der zweiten Modification sollte das Glycosid in die zugehörige Säure übergehen und diese isolirt werden. Durch besondere Versuche war vermittelt worden, dass Convolvulin- und Jalapinsäure sauren Wasserlösungen durch Petroläther und Benzin nicht, durch Essigäther schwer, leichter durch Chloroform entzogen werden und dass sie hierin völlig den Muttersubstanzen (Convolvulin etc.) gleichen. Zur Erkennung des Convolvulins und Jalapins sehen

<sup>1)</sup> „Beitr. z. ger. Chem.“, p. 52.

<sup>2)</sup> „Unters. über d. Verh. d. Convolvulins und Jalapins im Thierkörper“. Diss. Dorpat 1885.

wir uns immer noch vorzugsweise auf die schon erwähnte Schwefelsäurereaction derselben angewiesen. Die mit conc. Schwefelsäure oft erst nach 1—2 Stunden beim Stehen an der Luft eintretende Rothfärbung erhielt Herr Müller fast sogleich, aber nur für kurze Zeit, wenn er, nachdem man in 5 Tropfen conc. Säure gelöst hatte, einen Tropfen Wasser zusetzte. Schwefelsäure und Zucker geben zwar mit Convolvulin etc. schön rothe Färbungen, aber dieselben sind bei Untersuchung von Blut, Harn, Faeces nicht zu verwerthen, weil sie auch mit normalen Bestandtheilen dieser Objecte (Gallensäuren etc.) gelingen.

Dass sich Jalapin durch Löslichkeit in Aether vom Convolvulin unterscheidet, dass Convolvulin- und Jalapinsäure in Wasser löslich sind, mag hier nochmals wiederholt werden.

§. 327. Auch über den Nachweis der Aloë im Thierkörper habe ich durch Herrn Dr. F. Dietrich einige Versuche anführen lassen.<sup>1)</sup> In den Aloësorten, welche besonders zu therapeut. Zwecken verwendet werden (Capensis, Socotrina, Barbadoes) sind es zwei Substanzen, welche zum Nachweis verwendet werden können. Den einen dieser habe ich bereits in §. 161 IV. unter dem Namen Aloëtin eingeführt. Müssen wir auch zugeben, dass er bisher chemisch wenig untersucht, so können wir ihn doch seiner schönen Kalireaction halber benützen, aber allerdings nur dann, wenn auch der zweite, gleich zu erwähnende Bestandtheil vorhanden ist. Dieser, das Aloin, kann wohl als das direct oder indirect die purgirende Wirkung der Aloë bedingende Princip angesehen werden; übrigens ist Aloin eine Gruppenbezeichnung; in den verschiedenen Aloësorten ist Aloin mit etwas abweichenden Eigenschaften vertreten.<sup>2)</sup>

Von den Aloinen haben die Versuche des Herrn D. ergeben, dass sie grossentheils den Darm unresorbirt passiren und dass nur kleine Mengen unzersetzt ins Blut übergehen, um theilweise mit dem Harn den Körper zu verlassen, reichlicher durch die Galle in den Darm wieder abgeschieden zu werden. Aloetin verhält sich im Ganzen dem Aloin ähnlich, vielleicht, dass es etwas reichlicher resorbirt und durch den Harn excernirt wird, vielleicht auch, dass erst im Körper ein Theil des Aloëtins aus Aloin gebildet wird. Jedenfalls entsteht nach Einführung von Aloin in den Thierkörper noch ein anderes Zersetzungsproduct des Aloins, welches die Auszüge der Organe roth färbt und nicht in Benzin und Amylalkohol übergeht.

Schon durch Meycke (siehe später) war darauf aufmerksam gemacht worden, dass Aloin sich am besten durch Amylalkohol aus sauren wässrigen Lösungen ausschütteln lasse. Dsgl. war schon früher ermittelt worden, dass Aloëtin bereits durch Benzin solchen Lösungen entzogen wird. Die Bearbeitung von Organen und Mischungen besteht demnach in einer Extraction mit Alkohol unter Zusatz von

<sup>1)</sup> „Das Verhalten des Aloin im Thierkörper“. Diss. Dorpat 1885.

<sup>2)</sup> Vergl. Kondracki, „Beitr. zur Kenntniss der Aloë“. Diss. Dorpat 1874, Treumann, „Beitr. zur Kenntniss der Aloë“. Diss. Dorpat 1880 und meine „Pflanzenanalyse“.

etwas Schwefelsäure, dann Destillation des Alkohols, Reinigung des wässrigen Destillationsrückstandes durch Ausschütteln mit Petroläther, Extraction des Aloetins aus der wässrigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Benzol, dann des Aloëns durch gleiche Behandlung mit Amylalkohol (Essigäther ist weniger zu empfehlen). Harn kann direct den Ausschüttelungen unterworfen werden.

Das Aloëtin hinterbleibt aus Benzolösung beim Verdunsten meistens krystallinisch; es wird ebenso durch Ammoniak roth gefärbt, wie durch Kalilauge. Man beobachtet die Rothfärbung, auch wenn man direct die Benzinausschüttelung mit verd. Ammoniaklösung agitirt.

Aloin (Barbadoes) wird beim Verdunsten seiner Amylalkoholösung wohl immer amorph erhalten. Der Rückstand färbt sich mit Vanadinschwefelsäure dunkelbraungrün, mit Alkoholschwefelsäure beim Erwärmen hellgrün, mit Kali- oder Natronlauge braun. In einem Tropfen Wasser gelöst, wird er mit salpetersaurem Quecksilberoxydul röthlich (0,001 Grm.), durch Gerbsäure und Brombromkalium getrübt und von einem Ueberschuss des letzteren Reagens rothviolett gefärbt; mit Goldchlorid färbt die Lösung sich himbeerroth und später erfolgt violette Abscheidung von Gold (0,00006 Grm.).

Löst man Aloin in rauchender Salpetersäure und verdampft auf dem Wasserbade, so giebt der wieder in Alkohol aufgenommene rothe Rückstand mit alkoholischer Cyankaliumlösung violettrothe in rosa übergehende Färbung (0,00006 Grm.). Diese Reaction gelingt auch mit Socotora-; Port Natal-, Curaçao- und Cap-Aloin. Die mit Goldchlorid ist beim Socotora- und Capaloin schwächer, die Trübung mit Brombromkalium tritt bei Port-Natal- und Curaçao-Aloë nicht ein.

§. 328. Köhler hat auch das Elaterin einer Bearbeitung unterworfen<sup>1)</sup> und glaubt dasselbe im Erbrochenen und im Harn von damit vergifteten Thieren dargethan zu haben. Elaterinvergiftung beim Menschen hat Craig im Americ. Journ. of Pharm., Jahrg. 1868, p. 373, beschrieben.

Ueber Vergiftung mit Colocynthin berichtet Tidy.<sup>2)</sup> Wenn er versuchte, im Darminhalte der verstorbenen Person Colocynthin aufzufinden, so gelang das nicht. Auch bei Hunden konnte er nur dann noch das Gift im Dartractus darthun, wenn der Tod schnell eingetreten war.

Auch das Colocynthin und Elaterin habe ich einer Bearbeitung durch Herrn Dr. Ernst Johannson<sup>3)</sup> unterwerfen lassen. 4—10 Stunden nach Einführung des Colocynthins in den Magen von Katzen liess sich dasselbe noch deutlich im Magen, den verschiedenen Theilen des Darmes, der Leber und Galle nachweisen. Ein anderer Theil war in Colocyntheïn übergegangen und in diesen Organen, auch im Blute und Harn (hier schon nach 1—2 Stunden), spurweise auch in Niere,

<sup>1)</sup> N. Rep. f. Pharm. Bd. 18, p. 577 u. 602.

<sup>2)</sup> The Lancet. Jahrg. 1868, I, Nr. 5.

<sup>3)</sup> „Forens. chem. Untersuch. über das Colocynthin und Elaterin“. Diss. Dorpat 1884. Dragendorff Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg 1884.

Milz, Lunge und — bei trächtigen Katzen — im Uterus und den Embryonen nachzuweisen. In den festen Defaecationen zeigten sich Colocynthin und Colocynthein gleichfalls bald, im Harn blieben sie mitunter ziemlich lange (mehrere Tage) nachweisbar. Auch nach Subcutananwendung fanden sich in Harn und Faeces Colocynthin und Colocynthein und auch in Galle, Leber, Blut, Dickdarm liessen sie sich nachweisen. Da auch nach Unterbindung des Pylorus das vom Magen aus resorbirte Colocynthin in diesen Organen als Colocynthein nachweisbar war, so ist eine Abscheidung durch die Galle und vielleicht durch die Darmschleimhaut anzunehmen. Colocynthein scheint energischer zu wirken wie Colocynthin.

Bei der Fäulniss scheint Colocynthin leicht in Colocynthein umgewandelt zu werden, als solches aber einige Wochen der Zersetzung Widerstand zu leisten.

Bei Behandlung nach meinem Untersuchungsverfahren wird Colocynthin der sauren Lösung nicht durch Petroläther, schwer durch Benzin, leicht durch Chloroform und Essigäther entzogen. Colocynthein geht leicht in Benzin über.

Von Reactionen des Colocynthins und Colocyntheins wurde die mit conc. Schwefelsäure, die bei beiden die gleiche ist, schon erwähnt ( $\frac{1}{20}$  Milligr.). Auch die Reaction mit Fröhde's Reagens wurde schon für Colocynthin ( $\frac{1}{40}$  Milligr.) notirt. Colocynthein theilt sie nicht; es färbt sich mit Fr. R. anfangs nicht, dann schmutzigroth. Vanadinschwefelsäure löst Colocynthin blutroth, blau werdend ( $\frac{1}{40}$  Milligr.); mit kleinen Mengen Colocynthein wird sie blau, mit grösseren roth. Dass Colocynthin durch Gerbsäure und Bleiessig aus Wasserlösung gefällt wird, wird man in der Praxis selten verwenden können, weil auch aus Leichentheilen, die es nicht enthalten, meistens ein Körper isolirt wird, welcher diese Reaction theilt.

Colocynthein ist krystallinisch, schwer löslich in Wasser, Colocynthin amorph, leicht löslich.

Elaterin glaubte Köhler zwar im Magen- und Darminhalte, desgl. in Galle und im Harn von Katzen und Kaninehen nach der Einführung per os nachgewiesen zu haben. Was er aber über die Art der Untersuchung sagt, erregt Bedenken, da der von ihm angewandte Petroläther Elaterin nicht aufnimmt. Johansson fand 8—10 Stunden nach der Einführung im Magen von Katzen noch etwas Elaterin; mehr im Dünndarm und namentlich im Dickdarm und den Faeces. Im Harn konnte es ebensowenig wie in Blut, Leber, Galle und den übrigen Organen nachgewiesen werden und es ist wahrscheinlich, dass es fast unresorbirt durch den Darm geht.

Zur Isolirung eignet sich das beim Colocynthin angegebene Verfahren, bei welchem E. schon durch Benzin, ebenso durch Chloroform und Essigäther gewonnen werden kann.

Zu den schon in §. 325 angegebenen Reactionen des Elaterins können wir noch diejenige mit Vanadinschwefelsäure fügen, welche blau färbt ( $\frac{1}{40}$  Milligr.). Dass beim Eindampfen einer Lösung von E. in conc.

Salzsäure ein Rückstand bleibt, welcher durch conc. Schwefelsäure roth wird ( $\frac{1}{4}$  Milligr.), hat Köhler gezeigt. Die Reaction hat keinen Vorzug vor der mit reiner Schwefelsäure allein. Befeuchtet man E. mit wenig Carbonsäure und giebt dann reine Schwefelsäure hinzu, so sieht man fast momentan schön kirschrothe Färbung. Die Reaction ist nur werthvoll, wenn man die Rothfärbung sehr intensiv und gleich beobachtet. Leider giebt käufl. Carbonsäure mitunter schon bei Abwesenheit von Elaterin allmählig blassrothe Färbung mit Schwefelsäure.

Bryonin, ein Bestandtheil der Bryoniawurzeln (*Bryonia alba* und *nigra*), kann ebenso wie Elaterin isolirt werden. Es löst sich in conc. Schwefelsäure, Fröhde's Reagens, Selenschwefelsäure mit schmutzig kirschrother, in Vanadinschwefelsäure mit blauvioletter Farbe.<sup>1)</sup>

## Anhang I.

### Ueber Bitterstoffe als Bierbeimengungen.

§. 329. Ich möchte hier eine Anzahl von organischen Verbindungen anschliessen, die eigentlich grösstentheils nicht zu den Giften zu rechnen sind, deren Nachweisung aber dennoch mit zu den Aufgaben des Gerichtschemikers gerechnet werden muss, weil diese Stoffe mitunter dem Biere zugesetzt wurden, in der Absicht, Hopfen bei der Anfertigung desselben zu sparen. Insofern als mit ihrer Anwendung ein Betrug, eine Täuschung des Publikums, beabsichtigt wird, die schon deshalb nicht gleichgültig ist, weil der Hopfen nicht nur als bittermachende Substanz dem Biere zugefügt wird, hat der Staat die Verpflichtung, sich in die Angelegenheit zu mengen.

§. 330. Ich habe in Gemeinschaft mit den Herren Kubicki, Jundzill und Meycke<sup>2)</sup> den Gegenstand bearbeitet und zwar von der Frage ausgehend, ob durch die in §. 161 erwähnte Abscheidungs-methode auch die gewöhnlich zur Bierversäufschung verwandten Bitterstoffe aufgesucht werden dürfen. Der Erfolg entsprach im Allgemeinen den Erwartungen. Es liess sich darthun, dass auf Grundlage jenes Verfahrens aus saurer Lösung theils durch

<sup>1)</sup> Diejenigen, welche sich für die Vergiftung mit gefälschtem Sternanis interessieren, verweise ich auf folgende Publicationen: „Rapport betreffende het Onderzoek van verdächtig Sternanys“. Leeuwarden 1880. Van der Burg in Pharm. Weekblad Jg. 1880, N. 24, Hamberg und Landén in Hygiea 1883, Rosendahl in der Pharm. Tidskr. Jg. 1882, No. 6 u. 8, Eykmann, Jahresb. f. Pharm. Jg. 1880 und Jg. 1881—82. Letzterer nennt den stickstofffreien wirks. Best. des *Illicium religiosum* Shikinin und beschreibt ihn als krystall., in kaltem Wasser schwer, in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig leicht, auch in Petroläther schwer löslich.

<sup>2)</sup> „Beitr. z. Ermittl. fremder Bitterstoffe im Biere“ von Kubicki, Dissert. Dorpat 1873. „Ueber Ermittl. einiger Bitterst. im Biere“ von Jundzill, Dissert. Dorpat 1873. Vergl. auch Arch. f. Pharm. Jahrg. 1874, April. Ferner Meycke, „Beitr. zur Ermittl. einiger Hopfensurrogate“. Dissert. Dorpat 1878 und Ph. Ztschr. f. Russl. Jg. 1881, p. 42.

Benzin, theils durch Chloroform ausgeschüttelt werden können von bisher nicht besprochenen Hopfensurrogaten: Quassiin, Ericolin, Absynthiin, Menyanthin, Cnicin (?), ein bitterer Bestandtheil der *Erythraea Centaureum* (nicht *Erythrocentaurin*) und der *Gentiana* (nicht *Gentisin*), *Daphnin*. Aber es war auch nicht zu leugnen, dass ein Theil des Hopfenbitters selbst und gewisse im gegohrenen Malzauszuge vorhandene bittere Substanzen durch diese Behandlung isolirt werden und dass ihre Gegenwart für das Gelingen der Identitätsreactionen nachtheilig werden könne. Aus letzterem Grunde haben wir dann versucht, die letztgenannten Bestandtheile des Bieres vor dem Ausschütteln zu beseitigen, was, wie bereits aus §. 305 hervorgeht, mit bas. Bleiacetat gelingt. Das Verfahren besteht nun darin, dass man das Bier (1000—2000 CC.) auf dem Wasserbade erwärmt, bis die grössere Menge der Kohlensäure entfernt und etwa die Hälfte des Wassers verflüchtigt worden, heiss mit möglichst basischem Bleiessig<sup>1)</sup> versetzt, so lange dieser einen Niederschlag hervorbringt. Man filtrirt letzteren rasch ab, beseitigt im Filtrate den Bleiüberschuss durch Schwefelsäure, event. um rasches Sedimentiren und Filtriren des Bleisulfates zu erreichen, nachdem man etwa 40 Tropfen Gelatinelösung (1:20) zugesetzt hat, und verdunstet die Flüssigkeit nach Abscheidung des Bleisulfates bis auf ca. 300 CC. Vor dem Eindampfen setze man so lange Ammoniakflüssigkeit zum Filtrate, bis alle freie Schwefelsäure und ein Theil der freien Essigsäure neutralisirt worden (Methylviolett darf sich mit einigen Tropfen der Mischung nicht blau färben). Den Rückstand von ca. 300 CC. menge man mit 4 Raumth. absol. Alkohols, schüttele die Mischung recht häufig stark durch und filtrire, nachdem man ca. 24 Stunden in die Kälte gestellt hat. Die Dextrinabscheidung kann man noch im Mörser mit Alkohol durchkneten und diesen dem Filtrate zuzumengen. Man destillire den Alkohol aus dem Filtrate ab. Das Ausschütteln mit Petroleumäther, Benzin etc. kann dann sogleich vorgenommen werden. Nach dieser Methode, die ich im Gegensatze zu dem gewöhnlichen Verfahren Meth. II nennen will, gelang es, die Mehrzahl der genannten Bitterstoffe viel reiner abzuscheiden, wie durch die ersterwähnte Meth. (I.). Nur bei solchen Bitterstoffen, welche selbst durch Bleiacetat gefällt werden, muss man selbstverständlich bei letzterer bleiben. Bei Anwendung von 1000 CC. Bier lässt sich noch darthun der Zusatz von 1 Grm. Lignum Quassiae; 4 Grm. Herba Ledi palustris; 0,25 Grm. Herba Absynthii; 1 Grm. Herba Trifolii; 5 Grm. Herba Cnici benedicti; 4 Grm. Herba Centaureae minoris; 5 Grm. Cortex Mezerei und Salicis; 0,25 Grm. Aloë; 1 Grm. Coloquinten; 8 Grm. Fructus Cocculi indici; 4 Grm. Semen Colchici; 0,25 Grm. Fructus Capsici annui; 6 Grm. Gentiana.

§. 331. Reines Bier, aus Gerstenmalz und Hopfen bereitet, zeigt bei Bearbeitung nach dieser Methode (II.) folgendes Verhalten:

<sup>1)</sup> Fehlt solcher, mit Bleiessig und etwas Ammoniakflüssigkeit.

### Saure Ausschüttelungen:

Petroläther nimmt nur geringe Mengen fester und flüssiger Bestandtheile des Bieres auf, unter den letzteren den in jedem Biere vorhandenen Fusel. Der feste Antheil des aus der Petrolätherausschüttelung erhaltenen Verdunstungsrückstandes schmeckt kaum bitterlich, wird durch conc. Schwefelsäure, durch Schwefelsäure und Zucker, desgl. durch Salpetersäure nur gelblich, durch conc. Salzsäure fast farblos gelöst.

Benzin entzieht nur sehr geringe Quantitäten einer harzigen Substanz, welche gegen die bezeichneten Säuren sich ähnlich der durch Petroläther isolirten verhält und welche in verdünnter Schwefelsäure (1:50) gelöst, mit den gewöhnlichen Alkaloidreagentien Jod- und Bromlösung, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumkadmiumjodid, Gold-, Platin-, Eisen- und Quecksilberchlorid, Pikrin- und Gerbsäure, Kaliumbichromat — keine Niederschläge liefert, auch Goldchlorid beim Erwärmen nicht reducirt. Mit Phosphormolybdänsäure giebt sie erst nach einiger Zeit eine sehr geringe Trübung. Auch diese Substanz schmeckt nur schwach bitterlich.

Chloroform verhält sich ähnlich wie Benzin.

### Ammoniakalische Ausschüttelungen:

Petroläther nimmt so gut wie nichts auf.

Benzin entzieht nur Spuren einer Substanz, welche mitunter aus Aetherlösung krystallisirt, aber keine charakteristischen Farbenreactionen, ebensowenig physiol. Reactionen, ähnlich denen des Strychnins, Atropins, Hyoscyamins etc. giebt.

Sollte das betreffende Bier vor der Untersuchung sauer geworden sein, so würde es bei den Ausschüttelungen ein ähnliches Verhalten zeigen, es würde aber namentlich durch Benzin und Chloroform der gehörig vorbereiteten sauren Flüssigkeit eine geringe Menge einer Substanz entzogen werden, welche beim Erwärmen Goldchlorid deutlich, meistens auch Silbernitrat reducirt.

Bierwürze verhält sich dem gegohrenen Biere gleich.

§. 332. Nach den beschriebenen Methoden lässt sich der Zusatz folgender Hopfensurrogate zum Biere nachweisen:

1) Wermuthkraut. In der Petrolätherausschüttelung der sauren Flüssigkeit findet sich äth. Oel, welches an seinem Geruch erkannt werden kann, und ein Theil des Bitterstoffes. Der Verdunstungsrückstand der Ausschüttelung wird von conc. Schwefelsäure braun gelöst, worauf später violette Färbung der in der feuchten Zimmerluft stehenden Solution eintritt. Mit Schwefelsäure und etwas Zucker versetzt, giebt er allmählig rothviolette Lösung. Wird ein Theil des Verdunstungsrückstandes in wenig Wasser gelöst, so reducirt die filtrirte Lösung ammoniakal. Silberlösung, während sie mit Goldchlorid<sup>1)</sup> und Kaliumquecksilberjodid Fällungen, mit Gerbsäure, Brom-

<sup>1)</sup> Goldchlorid wird nur reducirt, falls die Lösung nicht filtrirt war. Ueberall, wo in der Folge von solchen Reductionen die Rede ist, sind filtrirte

bromkalium, Jodjodkalium, Quecksilberoxydulnitrat nur schwache Trübungen liefert.

Benzin und Chloroform nehmen gleichfalls Bitterstoff auf (Absinthiin), welcher, wie oben beschrieben, reagirt.

Die alkalisch gemachte Flüssigkeit giebt an Petroleumäther etc. keine charakteristischen Bestandtheile ab.

2) *Ledum palustre* (Porst). Im Petrolätherauszuge findet sich etwas äth. Oel mit dem charakteristischen Porstgeruche. Der sehr geringe Rückstand wird mit conc. Schwefelsäure etwas mehr bräunlich wie der des gewöhnlichen Bieres, zeigt aber im Uebrigen keine auffälligen Verschiedenheiten von demselben.

Benzin und Chloroform entziehen bitter-schmeckende, amorphe Massen, welche mit Schwefelsäure und Zucker dunkel rothviolette Lösungen geben, mit verd. Schwefelsäure (1:10) gekocht, den Geruch nach Ericinol entwickeln, Goldchlorid und alkal. Kupferlösung reduciren, mit Jodjodkalium und Gerbsäure, nicht aber mit bas. Bleiacetat gefällt werden.<sup>1)</sup> Durch Benzin werden ausserdem kleine Mengen einer Substanz aufgenommen, welche ammoniakal. Silberlösung reducirt, durch Chloroform einer solchen, welche durch Kaliumquecksilberjodid gefällt wird.

Auch hier bieten die Ausschüttelungen aus ammoniakalischer Flüssigkeit nichts Charakteristisches dar.

3) *Menyanthes trifoliata* (Bitterklee, Dreiblatt). Im Petrolätherauszuge findet man nur Spuren des Bitterstoffes, Benzin und noch reichlicher Chloroform nehmen den Bitterstoff (Menyanthin) auf, dessen Geschmack der Verdunstungsrückstand erkennen lässt. Letzterer giebt ausserdem beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (1:10) den Geruch des Menyanthols, er reducirt ammoniakal. Silber- und alkal. Kupferlösung, wird durch Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Gerbsäure und Goldchlorid gefällt oder doch getrübt.

In den ammoniakalischen Ausschüttelungen ist nichts Charakteristisches zu finden.

4) *Quassia*. Petroläther nimmt nur sehr geringe Spuren des äusserst bitter schmeckenden Quassins auf, die durch keine sonstigen Reactionen sich von den aus reinem Bier erhaltenen Massen unterscheiden. Grössere Mengen von Quassin werden durch Benzin und namentlich durch Chloroform isolirt. Quassin färbt sich mit Schwefelsäure und Zucker blassröthlich, wirkt schwach reducirend auf ammoniakal. Silberlösung und Goldchlorid (Chloroformrückstand),

wässrige Lösungen gemeint. Häufig zeigen die Verdunstungsrückstände der Ausschüttelungen z. Th. harzige, in Wasser unlösliche Bestandtheile. Letztere müssen entfernt werden, weil sie, in Wasser suspendirt, auf Goldlösung wirken.

<sup>1)</sup> Es handelt sich hier um das Ericolin oder ihm nahestehende Substanzen, welche auch benutzt werden können, wenn — etwa bei vermuthetem Abortus — *Ledum palustre* in Erbrochenem etc. aufgesucht werden soll. Auch in der *Sabina* findet sich ein dem Ericolin ähnelnder Körper (Pinipikrin?), welcher in gleicher Weise aufgesucht und erkannt werden kann. Vergl. Thal, „Unters. über d. Ericolin etc.“ Diss. Dorpat 1883.

fällt Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Gerbsäure und (schwach) bas. Bleiacetat.<sup>1)</sup>

5) Colchicumssamen. Vergl. §. 277 u. §. 278.

6) Kokkelskörner (Cocculi indic). Vergl. §. 305—307.

7) Coloquinten. Vergl. §. 328.

8) Weidenrinde. Das Salicin, welches in manchen Weidenrinden vorkommt, lässt sich durch Petroläther, Benzin, Chloroform nicht gut, wohl aber durch Amylalkohol aus sauren Auszügen gewinnen. Vergl. §. 194 Anm.

9) Strychnin vergl. §. 168 ff. und Brucin vergl. §. 172 ff.

10) Atropin und 11) Hyoscyamin vergl. §. 207.

Auch gewisse bittere Bestandtheile des Capsicum annum (vergl. §. 325 und §. 265), der Daphne Mezereum, des Cnicus benedictus und der Erythraea Centaureum lassen sich durch Ausschüttelung aus (saurer) Lösung durch Benzin und Chloroform gewinnen. Da aber Verfälschungen des Bieres mit ihnen wohl kaum in Praxi vorkommen dürften, so mag hier nur das Factum constatirt werden.

Nicht sicher nachzuweisen sind auf dem bezeichneten Wege die Bitterstoffe der Aloë und Gentiana, weil sie entweder schon durch bas. Bleiacetat aus der Flüssigkeit entfernt werden oder nicht in die zum Ausschütteln angewendeten Flüssigkeiten übergehen. Man modificirt das Verfahren, wenn man

12) Aloë nachweisen will, derart, dass man bei der Vorbereitung des Bieres nur mit neutralem Bleiacetat behandelt und später mit Amylalkohol ausschüttelt.<sup>2)</sup> Nach Verdunstung der Amylalkohol-ausschüttelung muss ein Rückstand bleiben, welcher den charakteristischen Aloëgeschmack zeigt und die schon in §. 327 besprochenen Eigenschaften besitzt. Man achte auch auf Aloetin.

13) Enzian. Auch hier wird bei der Vorbereitung eine Fällung mit neutralem Bleiacetat vorgenommen, filtrirt und aus dem Filtrate dann mit der gerade nöthigen Menge von Schwefelsäure der Bleiüberschuss entfernt. Man verdunstet zur Syrupconsistenz, unterwirft den mit Salpetersäure angesäuerten Rückstand der Dialyse. Aus dem neutralisirten Dialysate wird nochmals durch neutrales Bleiacetat alles dadurch Fällbare niedergeschlagen, filtrirt, das Filtrat mit bas. Bleiacetat und Ammoniak versetzt und dadurch das Enzianbitter gefällt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wird der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Flüssigkeit wird mit Benzin oder Chloroform ausgeschüttelt. Das durch diese isolirte

<sup>1)</sup> Ueber Quassin siehe auch Allen im Chem. Centrbl. Jg. 1887, p. 1417. Quassin soll in Chloroformlösung mit Brom gelb werden und darauf beim Schütteln mit Ammoniakliquor diesen gelb färben.

<sup>2)</sup> Das nach diesem Verfahren bearbeitete normale Bier giebt an Amylalkohol eine Masse ab, welche durch Gerbsäure gefällt wird, ohne dass der Niederschlag durch einen Ueberschuss derselben wieder gelöst wird. Auch mit Quecksilberoxydulnitrat wird sie gefällt, während sie die übrigen Reactionen der Aloëbestandtheile nicht theilt. Ueber den Nachweis von Aloë siehe auch Boruträger in der Ztschrft. f. anal. Chem. Bd. 19, p. 165.

Enzianbitter muss sich in wässriger Lösung mit Eisenchlorid braun färben, aber darf durch dasselbe nicht gefällt werden. Ein Niederschlag kann erfolgen, wenn noch Reste von normalen Bierbestandtheilen vorhanden sind, deren Eisenverbindung abfiltrirt werden muss. Enzianbitter reducirt ammon. Silber- und alkal. Kupferlösung. Es wird durch Brombromkalium und Quecksilberoxydulnitrat, Goldchlorid und Phosphormolybdänsäure gefällt, durch Sublimat und Kaliumquecksilberjodid getrübt.

14) Pikrinsäure wird z. Th. durch basisches Bleiacetat niedergeschlagen und lässt sich auch aus der bei Anwendung obiger Methode resultirenden wässrigen Flüssigkeit nicht immer sicher mittelst Petroläther, Benzin und Chloroform ausschütteln. Die Säure verhält sich in den hier vorliegenden Lösungen gegen die zum Ausschütteln benutzten Flüssigkeiten anders wie in Lösung mit reinem Wasser. Aus dem Grunde rathe ich bei der obigen Untersuchung auf Quassiin etc. nur im Auge zu haben, dass sich möglicherweise Anzeichen für Pikrinsäure finden lassen. Als solche bezeichne ich gelbe Farbe und bitteren Geschmack des vom Bleisulfat abfiltrirten Fluidums, sowie des Rückstandes der Ausschüttelungen mit Petroläther, Benzin etc. Sollte in letzteren wirklich Pikrinsäure vorliegen, so wird auch wohl ein Theil des Rückstandes krystallinisch sein und — in Wasser aufgenommen — mit verd. Kalilauge und etwas Cyankalium gekocht, eine rothbraune Lösung von Isopurpursäure liefern. Siehe weiter §. 597.

Für fast alle genannten Hopfensurrogate ist es durch Versuche von mir und Meycke bewiesen, dass sie, bevor die Gärung eingeleitet wird, der Würze zugesetzt werden können, ohne dass ihre Zersetzung während der Gärung eintritt, demnach ohne dass ihre Nachweisbarkeit beeinträchtigt wird.

## Anhang II.

### Mutterkorn.

§. 333. Die Wirkungen des Mutterkornes (*Secale cornutum*) und seiner pharmaceutischen Präparate müssen auf mehrere Bestandtheile desselben — Sclerotinsäure, Sphacelinsäure und Scleromucin, Ergotinin und Pikrosclerotin etc. zurückgeführt werden.<sup>1)</sup> Es scheint mir aber vorläufig unmöglich, die Nachweisung einer Vergiftung mit Mutterkorn auf die Abscheidung eines dieser aus Leichentheilen, resp. den Nachweis der Giftigkeit von Brod auf das Auffinden eines oder mehrerer der genannten Agentien zu basiren.

§. 334. Dagegen treffen wir im Mutterkorne einzelne andere Stoffe, die mit grösserer Leichtigkeit aufgefunden werden können, wenigstens dort, wo ersteres für sich oder im Gemenge mit Mehl,

<sup>1)</sup> Vergl. Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 4, p. 18, Jahrg. 6, p. 387, Jahrg. 22, p. 393. Pharm. Centralbl. Jahrg. 12, Nr. 33, Arch. f. exper. Pathol. und Pharmacol. B. 5, B. 6 und B. 18, Jahresb. der Pharmacognosie Jg. 1876, 1877, 1878, 1881—82, 1884 u. 1886.

im Brod verbacken u. s. w. vorliegt. Die eine dieser Substanzen, derer man sich namentlich früher bediente um Mutterkorngehalt des Mehles zu ermitteln, ist das Trimethylamin, welches bei Einwirkung von kalter Kalilauge auf Mutterkorn in Freiheit gesetzt wird und an seinem eigenthümlichen Geruch nach Häringslake selbst dort erkannt werden kann, wo ziemlich kleine Mengen von Mutterkorn vorliegen. Der Versuch wurde meistens so eingerichtet, dass man die fragliche trockene Substanz in einem Reagensglase mit Kalilauge von 1,33 sp. Gew. mengte, das Gefäss mit einem Kork verschlossen etwa 10 Minuten bis  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen liess und sich nun davon überzeugte, ob der beschriebene Geruch eintrete.

Abgesehen davon, dass auch andere organische Substanzen in Berührung mit Kalilauge Trimethylamin liefern, ist hier namentlich zu bedenken, dass die Geruchswahrnehmung allein ein sehr wenig zuverlässiges Hilfsmittel in der Analyse ist und dass, um diese einigermaassen sicher bemtheilen zu können, beim Mehl mindestens  $1\frac{1}{4}\%$  Mutterkorn vorhanden sein muss.

§. 335. Bessere Resultate gewährt, wenigstens bei der Untersuchung von Mehl, eine andere Methode, welche auf die Nachweisung eines in schwefelsäurehaltigem Alkohol mit rother Farbe löslichen Bestandtheiles aus dem Mutterkorn begründet ist, welchen Podwyssotszki und ich Erythrosclerotin genannt haben. In ihm liegt uns ein dem Purpurin verwandter Körper vor, welcher sich im Mutterkorn grossentheils in einer in Alkohol oder Wasser unlöslichen Verbindungsform findet. Er ist in Alkohollösung rothgelb gefärbt, wird auf Zusatz von Alkali schön purpurroth, lässt sich, wo er in sauren wässrigen Flüssigkeiten vorliegt, durch Aether ausschütteln und diesem wieder durch Schütteln mit wässriger Lösung von saurem kohlensaurem Natron entziehen. Mit Kalkwasser giebt Erythrosclerotin eine blaurothe, in Wasser schwer lösliche Verbindung, welche durch Essigsäure und Aether wieder zersetzt wird. Bleiacetat giebt einen bläulichen Niederschlag, den Schwefelsäure roth färbt. Mit Uebergang früher benutzter Reactionen auf Erythrosclerotin will ich hier zunächst auf diejenige Methode hinweisen, welche Jacoby<sup>1)</sup> empfohlen hat.

Von der zu untersuchenden Mehlsorte werden 10 Gr. zweimal mit 30 Grm. siedenden Weingeist es (von 90% Tr.) ausgezogen und jedesmal der Weingeist durch Leinwand abgepresst. In diesem ist der fragliche Stoff nicht löslich. Die durch Weingeist gereinigte Masse wird in ein Reagensglas gebracht, mit 10 Gr. reinen Weingeistes übergossen und nach starkem Schütteln sedimentirt. Die überstehende Flüssigkeit muss farblos sein. Ist dies nicht der Fall, so muss die Extraction mit Alkohol wiederholt werden; ist die Flüssigkeit farblos, so setzt man zu der Mischung 10—20 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1:5), schüttelt tüchtig um und lässt absetzen. Die

<sup>1)</sup> Исследования о спорыньи и о способах открытия ея въ мукѣ. Докладъ Е. Пеливанъ — Vergl. auch Pharm. Zeitschr. f. Russl. Jahrg. 3. p. 25. ferner N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 29, p. 257.

über dem Ungelösten abgelagerte Flüssigkeit ist, falls reines Mehl genommen war, farblos, höchstens blassgelb. Falls Mutterkorn vorhanden, ist sie, je nachdem mehr oder weniger von demselben beigemischt war, mehr oder minder intensiv roth gefärbt. Durch colorimetrische Versuche mit je 10 Gr. verschiedener künstlicher Gemische aus Mehl und Mutterkorn lässt sich die Menge des beigemischt gewesenen Mutterkorns annähernd ermitteln. Noch  $\frac{1}{4}\%$  Mutterkorn lässt sich, wie Jacoby angab, im Mehle darthun. Petri combinirt diesen Versuch mit einer spectroscopischen Prüfung<sup>1)</sup>, indem er den Alkoholauszug mit Wasser mengt, dann das Erythroscerotin durch Amylalkohol oder Aether etc. ausschüttelt und die Ausschüttelung im Spectroskope mit Auszügen reinen Mutterkornes vergleicht (bis  $0,5\%$  nachweisbar — Hilger). Es ist auch vorgeschlagen, Mehl direct mit Aether und etwas verd. Schwefelsäure zu extrahiren, aus der Aetherlösung durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung wieder in diese überzuführen und durch die Rothfärbung derselben zu constatiren (Hoffmann). Gegen colorimetrische Bestimmungen nach diesem Princip ist geltend gemacht, dass die färbende Substanz in verschiedenen Proben des Mutterkornes in sehr ungleichen Mengen vorkommt. Trotzdem kann man Hilger heistimmen, wenn er die eben besprochene Hoffmann'sche Methode als die beste bisher bekannt gewordene bezeichnet. Er empfiehlt auf 10 Grm. Mehl 20 Grm. Aether und 10 Tropfen verd. Schwefelsäure (1:5) anzuwenden, mehrere Stunden im verschlossenen Kölbchen bei Zimmertemperatur unter Umschütteln zu maceriren, dann zu filtriren, nachzuwaschen mit Aether, bis wieder 20 Grm. Filtrat vorhanden sind und mit 10—15 Tropfen kaltgesättigter wässriger Lösung von Natriumbicarbonat durchzuschütteln. Die später sich wieder abtrennende wässrige Flüssigkeit erscheint bei Gegenwart von Mutterkorn violett oder rothviolett.  $0,01\%$ — $0,005\%$  Mutterkorn können nach Hilger so noch erkannt werden, namentlich wenn man das Mehl vor Einwirkung des Aethers mit einigen Tropfen 20proc. Kalilauge befeuchtet und 10 Minuten lang quellen lässt (selbstverständlich dann später etwas mehr Schwefelsäure verwendet). Mikroskopisch konnte Hilger das Mutterkorn namentlich dann im Mehl auffinden, wenn er nach dem Vorschlage von Steenbusch das Mehl zuvor mittelst Malzauszug verzeckern liess ( $0,1$ — $0,01\%$ ). Mutterkornhaltiges Brod ist violett fleckig. Aus Brod ist der rothfärbende Bestandtheil nicht mehr anzuziehen; ob er aus dem Magen- oder Darminhalte noch zu isoliren sei, ist fraglich. Jedenfalls müsste bei darauf gerichteten Versuchen das Object, nachdem man, wo nöthig mit Magnesia, die freie Säure neutralisirt hat, zunächst ausgetrocknet, gepulvert und mit Weingeist und Schwefelsäure so lange extrahirt werden, bis ersterer ungefärbt bleibt. Nach Verdunsten des Alkohols würde man eine Aus-

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. Jg. 18, p. 217 (1879), Palm *ibid.* Jg. 1883, p. 319. Desgl. Hoffmann Pharm. Ztg. Jg. 23, Wolff *ibid.*, Hilger Arch. f. Pharm. Jg. 1885, p. 828, Uffemann Arch. f. Hyg., B. 2, p. 195.

schüttelung mit Aether versuchen können, um den Farbstoff zu erlangen. Im Ganzen wird man wohl kaum in den Fall kommen, Mutterkorn in den Ueberbleibseln einer Leiche aufsuchen zu müssen<sup>1)</sup>, da bekanntlich bei einmaliger Anwendung recht beträchtliche Dosen ohne Nachtheil ertragen werden, die Symptome einer chronischen Mutterkornvergiftung aber so leicht erkennbar sind, dass man schon vor dem Tode zu einer Prüfung der Nahrungsmittel des Patienten gedrängt wird. Ueber Vorkommen eines flüchtigen Alkaloides im Mutterkorne siehe §. 262, ferner Beitr. z. gerichtl. Chem., p. 52.

§. 336. Ein Mehl, welches von den Samen des *Rhinanthus major* Ehrh., *Reichenbachii* Drej. u. *buccalis* Wallr., sowie des *Alectorolophus hirsutus* All. enthält, giebt röthliches bis braunvioletttes Brod, welches, mit schwefelsäurehaltigem Alkohol behandelt, blaugrünlichen Auszug liefert. Letzterer wird durch Chlorwasser rasch entfärbt. Vergl. über diesen Gegenstand Ludwig's Abhandl. im Arch. f. Pharm. Bd. 142 (N. F.), p. 47. Ich kann aus eigener Erfahrung noch Folgendes hinzufügen. Kocht man Mehl, welches wenn auch nur geringe Beimengungen dieser Samen enthält, mit Alkohol nur, so erhält man einen gelblich gefärbten Auszug. Wird dieser eine Zeitlang mit Zusatz von Schwefel- oder Salzsäure gekocht, so wird er gleichfalls blau bis blaugrün (Spaltung des gelösten Rhinanthins). Das blaue Product kann nach Lehmann durch Chloroform ausgeschüttelt werden und in dieser Lösung ein charakterist. Spectrum liefern. Hat man grobes Roggenmehl, wie es in Russland und einigen Theilen Deutschlands zum Schwarzbrod verbraucht wird, so wird man beim Absieben desselben im größeren Theile vorzugsweise Ueberbleibsel der fremden Samen antreffen. Beim Kochen des abgeseihten Theiles mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) sieht man sich die Häute der fremden Samen schneller roth färben, als die des Roggens. Dann, bei Siedetemperatur, werden erstere fast schwarz und nun nimmt auch die Flüssigkeit blaue Farbe an. Betrachtet man die so behandelten Objecte unter dem Mikroskope, so sieht man in jeder einzelnen Zelle grünblauen Farbstoff abgelagert. Es ist nicht wahrscheinlich, dass die genannten Samen schädlich sind.

Auch die Samen des *Melampyrum arvense* L. enthalten ein dem Rhinanthin ähnliches Chromoglycosid, welches beim Kochen mit verd. Säuren violettbraun bis braun, in weingeistiger Lösung mit Schwefelsäure grün gefärbt wird. Brod mit diesem Samen bereitet, soll röthlich, bläulich bis schwarz aussehen und durch Kochen mit Essig rosenroth bis rothviolett werden. (Arch. f. Pharm., B. 1 (1872), p. 6).

Samen von *Trifolium arvense* L. machen das Brod blutroth. *Bromus secalinus* L. macht esswarz. Diese Beimengungen sind unschädlich.

Samen der *Agrostemma Githago* L., die dem Brode eine bläuliche Färbung und scharfen bitteren Geschmack ertheilen, enthalten das Githagin (Saponin), über welches bereits in §. 299 gesprochen worden.

<sup>1)</sup> Eher schon in Erbrochenem etc., wo der Versuch, Abortus einzuleiten, vermuthet wird.

Ueber *Lolium temulentum* L. sind die Angaben einander so widersprechend, dass ich bei Mangel eigener Erfahrung mich nicht über dasselbe aussprechen möchte.

### III. Gifte aus der Klasse der schweren Metalle.

#### Allgemeines.

§. 337. Die in dieser Rubrik abzuhandelnden Gifte sind vorzugsweise Verbindungen der Elemente Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Quecksilber, Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Cadmium, Zink und Chrom. Ihre Wirkungsweise auf den thierischen Organismus ist in vielen Fällen von den in ihnen vorhandenen metallischen Grundlagen abhängig, so dass die meisten Verbindungen ein und desselben Metalles in analoger Weise wirken und höchstens quantitative Unterschiede darbieten. Die Intensität der Wirkung solcher Verbindungen desselben Metalles steht in manchen Fällen im geraden Verhältnisse zu ihrer Löslichkeit in Wasser und den Flüssigkeiten, denen sie im Körper begegnen. Allerdings kommt daneben auch noch die Verbindungsform — welche Oxydationsstufe etc. — in Betracht. Mitunter combinirt sich in hierher gehörigen Fällen die Wirkung des Metalles mit derjenigen sonst noch in der Verbindung vorhandener Bestandtheile. Viele Metalle besitzen eine besondere Verwandtschaft zu den Albuminaten, die sich äussert, sobald Lösungen jener mit thierischen Flüssigkeiten oder Gewebstheilen in Berührung kommen. Mitunter ist in solchen Fällen die Entstehung schwer löslicher Albuminatverbindungen nachweisbar. Die directen (corrodirenden und irritirenden) Wirkungen auf den *Tractus intestinalis*, die wir bei manchen Metallgiften beobachten, finden theilweise in der angedeuteten Ursache ihre Erklärung. Es soll damit aber nicht gesagt sein, dass bei solchen Giften nicht auch noch eine entferntere Wirkung vom Blute aus, in welches letztere sie theilweise schnell (Arsen), theilweise langsamer (als Albuminat- oder Peptonverbindungen) übergehen, anzunehmen sei.

Ein nicht unbeträchtlicher Theil hierher gehöriger Gifte zeichnet sich durch seine brechenenerregende Wirkung aus (Antimon, Kupfer, Zink, bedingungsweise auch Arsen). Sollte von einem muthmasslich vergifteten Erbrochenes vorhanden sein, so wäre dies sorgfältig zu bewahren und zu untersuchen.

Sollen diese Gifte im Cadaver eines erst mehrere Tage nach Genuss derselben Verstorbenen aufgesucht werden, so muss nicht allein der *Tractus intestinalis*, sondern es müssen auch andere Theile des Körpers zur Untersuchung herangezogen werden. Zunächst gilt dies vom Blute. Bei einer langsam verlaufenden Arsen- oder Quecksilbervergiftung könnte der Fall eintreten, dass aus Magen und Darm kaum eine Spur des Giftes zu gewinnen wäre. Durch besonderes Vermögen, einzelne Metallgifte (Blei, Kupfer) in sich aufzunehmen und dieselben zurückzuhalten, zeichnen sich die Leber und die Milz aus, die gerade dort, wo solche Stoffe vermuthet werden, eine besondere Beachtung

verdienen. Endlich wären, wo die Vermuthung von Metallvergiftungen vorliegt, auch während der Krankheit gelassener Harn und die Faeces zu untersuchen. Wenn auch wohl kaum geläugnet werden kann, dass alle hierher gehörigen Gifte partiell in das Blut aufgenommen werden und eine Zeit lang in diesem verweilen können, so muss doch für manche derselben zugestanden werden, dass sie grösstentheils per anum aus dem Körper fortgeschafft werden.

§. 338. Alle diese Gifte zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Reactionen mehr oder weniger undeutlich sind oder auch wohl gänzlich ausbleiben, so lange sie mit organischen Stoffen gemengt vorliegen. Es muss deshalb — allenfalls hie und da mit Ausnahme des Harns — die auf diese Gifte zu untersuchende Substanz vorangehend einer Bearbeitung unterworfen werden, durch welche die organischen Stoffe möglichst unschädlich gemacht werden. Diese Bearbeitung ist je nach den verschiedenen Giften, die man aufsuchen will, eine verschiedene; indessen können doch Gemenge mancher solcher Gifte nach ein und demselben Verfahren soweit gebracht werden, dass die für sie wichtigen Reactionen anzustellen sind. Da, wie gesagt, die Wirkung eines der hierher gehörigen Gifte besonders von dem in ihm vorhandenen Metalle abhängig ist und da nur selten das Gift als solches isolirt werden kann, so hat sich die chemische Untersuchung zu förderst darauf zu concentriren, das betreffende Element aufzusuchen. Demnächst ist erst der Versuch zu machen, die Verbindungsform, in der es vorliegt oder angewendet worden, darzuthun. Gelingt letzteres nicht, so muss wenigstens erstrebt werden, darüber ein Urtheil zu gewinnen, ob das Element in löslicher oder unlöslicher Verbindungsform zur Anwendung gekommen (§. 15. 6.).

#### Zerstörung der organischen Beimengungen.

§. 339. Um die organischen Beimengungen zu zerstören, sind zahlreiche Methoden aufgestellt worden, in meiner Absicht liegt es, nur die wichtigeren derselben hier vorzuführen.

I. Methode von Fresenius und Babo.<sup>1)</sup> Dieselbe kommt im Wesentlichen darauf hinaus, die organischen Stoffe mittelst Chlor zu zerstören, welches letztere man sich in der Flüssigkeit selbst durch Zusammenwirken von Salzsäure und chlorsaurem Kali bilden lässt.

Die für die Untersuchung auf metallische Gifte bestimmte Substanz, von der hier vorausgesetzt werden muss, dass sie bereits genügend zerkleinert worden<sup>2)</sup>, wird mit reiner Salzsäure versetzt, so

<sup>1)</sup> Auf Grundlage eines bereits 1838 von Duflos und von Millon aufgestellten Princips in der jetzt vorliegenden Form 1844 mitgetheilt. (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 49, p. 308). Vergl. auch Fresenius, „Anl. zur qualitat. chemischen Analyse“. — Otto, „Anleitung zur Ausmittl. der Gifte“, Braunschweig. — Husemann's „Handbuch der Toxicologie“, Berlin. Reimer 1882, p. 211 und Duflos, „Chem. Apothekerbuch“ (gr. u. kl. Ausgabe). Breslau — Hirt.

<sup>2)</sup> Ich rathe besonders darauf zu achten, dass etwa vorhandene pflanzliche Substanzen von derberer Beschaffenheit (Kartoffeln etc.) möglichst verkleinert

dass diese etwa der vorhandenen (trocken gedachten) Substanz an Gewicht gleich kommt. Sollte die Flüssigkeit hiedurch nicht dünnflüssig werden, so ist so lange destillirtes Wasser zuzusetzen, bis dies erreicht ist; hiezu lässt sich die bei früher angestellten Schlemmversuchen erhaltene Flüssigkeit benutzen (§. 15). Ebenso kann man, was ich schon in §. 14 hervorgehoben habe, wenn möglichste Oeconomie mit dem vorhandenen Material geboten ist, auch die wässrigen Rückstände und Waschwässer der Ausschüttelversuche hiebei benutzen. Doch muss man, wenn eine Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt worden, bedenken, dass dieser auch gewisse Metallsalze: Goldchlorid, Quecksilberchlorid etc. der Wasserlösung entzogen haben kann. Das Gemisch soll in einen Glaskolben von genügender Grösse (so dass derselbe nur etwa halb gefüllt wird) gebracht, und unter allmähligem Zusatz kleiner Portionen chlorsauren Kalis im Wasserbade erhitzt werden. Ich richte den Zusatz von chlorsaurem Kali so ein, dass ich gleich der kalten Flüssigkeit auf je 360 Grm. 6—8 Grm. des Salzes zusetze, da das Chlor bei dem allmählig erfolgenden Warmwerden der Mischung ganz besonders energisch zerstörend wirkt. Später bringe ich von Zeit zu Zeit, wie vorgeschrieben, etwa 1 Grm. hinzu, sobald ein Dunkelwerden der Flüssigkeit anzeigt, dass alles Salz verbraucht und noch weiterer Zusatz desselben nöthig ist. Möglicherweise muss man später auch noch etwas Salzsäure zufügen; im Ganzen ist aber zu empfehlen, den Zusatz von Salzsäure sowohl, wie den von chlorsaurem Kali auf das Minimum zu beschränken. Beim Einbringen von neuen Portionen des letzteren muss man vorsichtig sein, dass nicht ein zu heftiges Aufschäumen stattfindet, da sonst von der flüssigen Masse aus dem Gefässe heraustritt. Es giebt einzelne organische Substanzen (namentlich Alkohol, Zucker, Stärkemehl), die die Flüssigkeit in auffälliger Weise zum Aufschäumen disponiren. Namentlich ist das stossweise, mitunter von Explosionen begleitete, Aufschäumen alkoholhaltiger Flüssigkeiten so unleidlich, dass ich aus diesen — natürlich mit Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln — vor der Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure den Weingeist abdestillire. Ist Antimon oder Zinn zu erwarten, so wählt man zum Erwärmen eine tubulirte Retorte mit Vorlage. Spuren von Antimon- und Zinnchlorid, die sich selbst beim Erhitzen im Wasserbade verflüchtigen, werden in der Vorlage condensirt und können später wieder zugemischt werden.

Abren<sup>1)</sup> lässt zunächst mehrere Stunden mit Salzsäure allein

werden, da sie nur langsam durch das Gemisch zerstört werden und deshalb einen unnöthigen Aufwand an Zeit und Materialien beanspruchen. Letzterer ist besonders noch deshalb zu vermeiden, weil er einen Ueberschuss von Chlorkalium der Flüssigkeit zuführt, der bei späterer Untersuchung unbequem werden kann.

<sup>1)</sup> Vergl. Gaultier de Claubry, „Traité de toxicologie“, p. 56. auch Husemann's „Handb. d. Toxic.“, p. 311. Baumert (Arch. d. Pharm. Jg. 1887, H. 10) zerstört in einer den Hals schräg aufrichtenden Retorte, deren Schnabel mit

nahe bei 100° C. digeriren und setzt erst später, nachdem er mehrere Minuten im Sieden erhalten, das chloresaurer Kali zu. Es ist nicht in Abrede zu stellen, dass dadurch eine beträchtliche Menge der vorhandenen Substanzen in Lösung tritt, in der das Chlor energischer auf sie einwirken kann. Man darf aber diese Modification nur in einer mit Vorlage versehenen Retorte vornehmen, damit das sich etwa verflüchtigende Arsenchlorid nicht verloren wird. Jedenfalls hat man in dem Momente, wo chloresaures Kali zugesetzt wird, heftiges Aufschäumen zu erwarten.

Die Zerstörung kann als beendet angesehen werden, wenn nach dem Zusatz der letzten Portion chloresaurer Kalis oder der Salzsäure die weingelb gewordene Flüssigkeit etwa eine viertel bis halbe Stunde lang erhitzt werden konnte, ohne in auffälliger Weise dunkler zu werden. Man erwärmt nun in einer Porzellanschale, bis die Flüssigkeit nicht mehr stark nach freiem Chlor riecht, oder man leitet durch die warme Flüssigkeit einen Strom gewaschener Kohlensäure oder atmosphärischer Luft. Später filtrirt man die noch heisse Flüssigkeit und wäscht mit heissem destillirtem Wasser den Filtrerrückstand aus. Sollte die Flüssigkeit während der vorausgehenden Behandlung viel Wasser abgedunstet haben, so muss sie vor der Filtration durch Zusatz von warmem Wasser aufs Neue etwa auf ihr voriges Volum gebracht werden. Der Filtrerrückstand wird vorläufig aufbewahrt.

Die Flüssigkeit wird so nicht von allen organischen Stoffen völlig befreit, aber für die bei Weitem grösste Anzahl der Fälle genügt die Zersetzung. Als wichtigere organische Substanzen, welche nicht oder nur mit grösster Schwierigkeit nach der erwähnten Methode zerstört werden können, nenne ich den Zellstoff und Fette. Die Reste beider lassen sich durch Filtration von der Flüssigkeit trennen. Wenn es wohl kaum jemals zum Schaden gereichen dürfte, dass ersterer Stoff nicht völlig zerstört wurde, so können die fettartigen Stoffe hier und da schon insofern von Nachtheil sein, als sie ein befriedigendes Auswaschen des Filtrerrückstandes unmöglich machen. Sie können aber auch einen Antheil des Metallgiftes in sich zurückhalten; indessen ist die Menge des in Lösung gehenden gegen den hier bleibenden geringen Rückhalt so unbedeutend, dass sie wohl selten in Betracht kommen kann. Es kann aber auch dieses kleine Quantum, wie später gezeigt werden soll, noch nachweisbar gemacht werden. (Vergl. Meth. XI.) Auch das muss berücksichtigt werden, dass bei der Zersetzung Bernsteinsäure, Oxalsäure und andere Producte sich bilden können, die z. B. beim Nachweis von Zink Fehler veranlassen. Harn empfiehlt Reichardt gar nicht zu zerstören, sondern direct mit Schwefelwasserstoff etc. zu untersuchen.

Als metallische Gifte, die bei Beobachtung dieser Methode in nachweisbarer Form ins Filtrat übergehen werden, nenne ich:

einem Glasrohr versehen ist, welches in einem Reagensglase mit Wasser mündet. Das Kaliumchlorat führt er gelöst ein, indem er es aus einem durch den Tubus geführten Hahntrichter in die Retorte langsam tropfenweise fallen lässt.

a. Arsen. Dasselbe wird, in was für Verbindungsformen es auch in der zu untersuchenden Substanz vorhanden gewesen, sich bei richtiger Befolgung der Methode als Arsensäure vorfinden. Die Besorgnisse, welche man eine Zeit lang darüber gehegt, dass ein Theil des Arsens als Chlorarsen verflücht und der Beobachtung entzogen werden könne, sind durch Schacht<sup>1)</sup> und später Fresenius<sup>2)</sup> genügend widerlegt worden. Für die bezeichnete Befürchtung ist nur dort Veranlassung, wo man kein chloresaures Kali von Anfang an zugesetzt hatte. Uebrigens steht ja auch nichts im Wege, das Erhitzen mit Salzsäure und chloresaurem Kali in einer mit Vorlage versehenen Retorte auszuführen, (siehe unter §. 354 und 356).

b. Antimon. Trotz des ziemlich hohen Siedepunktes des Antimonchlorides werden selbst beim Erhitzen im Wasserbade Spuren durch Verflüchtigung verloren gehen, wenn man nicht in tubulirter Retorte zerstört. Weiter ist es sicher auch hier von Vortheil, wenn heiss filtrirt wird. Sollte man vorher mit Wasser verdünnen müssen, so muss dies mit heissem Wasser geschehen, und es ist sorgfältig darauf Rücksicht zu nehmen, dass nicht in Folge einer solchen Verdünnung eine Trübung (etwa von basischem Chlorid — Algarothpulver) eintrete. In letzterem Falle wäre das Abfiltrirte besonders genau auf Antimon zu prüfen.

c. Zinn. Es gilt hier im Allgemeinen das vom Antimon Gesagte.

d. Gold ist als Chlorid in der Flüssigkeit anzunehmen.

e. Quecksilber. Dasselbe muss in Form seiner höchsten Chlorverbindung vorhanden sein, d. h. als Quecksilberchlorid. Eine Befürchtung, wie Schneider<sup>3)</sup> sie geäußert, dass ein Theil des Quecksilbers nur zu Chlortür werde, kaun ich nicht theilen. — Allenfalls könnte Zinnober, wenn er vorhanden gewesen, sich dem Gelöstwerden ganz oder theilweise entziehen, indessen weiss ich kaun, ob bei der grossen Indifferenz dieses Stoffes, der zufolge wir ihn wohl kaun zu den Giften rechnen dürfen, das ein Nachtheil wäre. Gefälltes schwarzes Schwefelquecksilber ist unter vorliegenden Bedingungen löslich.

f. Blei. Dieses ist, wenn heiss filtrirt worden, wohl in der Mehrzahl der Fälle als Bleichlorid fast vollständig in Lösung übergegangen. Bekanntlich scheidet sich beim Erkalten einer heiss bereiteten Lösung von Chlorblei in Salzsäure ein Theil des Chlorbleies und zwar krystallinisch ab. Es ist deshalb mit besonderer Aufmerk-

<sup>1)</sup> Arch. für Pharm. Bd. 76, p. 139.

<sup>2)</sup> Vergl. Zeitschr. f. anal. Chemie. Jahrg. I, p. 447. — 10 Gramm arsen-saures Natron wurden mit 100 CC. Salzsäure von 1,12 sp. Gew. u. 200 CC. Wasser in einer tubulirten Retorte erhitzt. Die ersten 40 CC. Destillat zeigten keine Spur Arsen, die folgenden 53 CC. ebenso wenig, die dann folgenden 41 CC. zeigten eine Spur und erst die letzten 57 CC. des Destillates enthielten etwas mehr Arsen. Es geht hieraus hervor, dass, wenn man nur nicht zu concentrirte Salzsäure anwendet, und namentlich, wenn von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser ersetzt wird, kein Verlust an Arsen zu befürchten ist.

<sup>3)</sup> „Die gerichtliche Chemie“ — Wien, Braumüller — 1852, p. 18.

samkeit darauf zu achten, ob eine Abscheidung unlöslicher Stoffe aus dem erkaltenden Filtrate nachweisbar wird, und, wo dies geschieht, namentlich auch die Frage ins Auge zu fassen, ob das Sediment krystallinisch. Sollte letzteres der Fall sein, so filtrirt man ab, um es weiter auf Blei zu untersuchen. (Siehe §. 417.) Auch beim Verdünnen solcher Lösungen würde Bleichlorid fallen.

g. Kupfer ist in der Flüssigkeit als Chlorid.

h. Wismuth. Es ist auch hier daran zu erinnern, dass Wismuthchlorid beim Verdünnen seiner sauren Lösungen leicht ein Präcipitat aus basischem Salz giebt, welches hier meistens als weisser amorpher oder sehr fein krystallinischer Niederschlag fallen wird.

i. Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan und Chrom werden als Chloride angenommen werden müssen.

Grösstentheils auf dem Filter ungelöst zurückbleiben wird:

k. Silber. Dieser Filtrerrückstand kann, wie §. 406 angezeigt werden soll, in Untersuchung gezogen werden. Thallium würde sich dem Silber ähnlich verhalten.

Die weitere Prüfung sowohl der erlangten Lösungen als auch der Filtrerrückstände wird später besprochen werden, nachdem noch einige andere Methoden, die die Zerstörung der organischen Stoffe zur Aufgabe haben, vorgeführt worden sind.

II. Methode von Schneider<sup>1)</sup> ist der vorigen ähnlich, nur dass die Salzsäure durch Salpetersäure ersetzt wird. Die Methode hat insofern vor der früher beschriebenen keinen Vorzug, als Zellstoff und Fette auch dieser Mischung lange widerstehen. Ein Nachtheil, den die Methode der vorigen gegenüber zeigt, ist der, dass die Reaction eine sehr heftige werden kann, so dass Massen herausgeschleudert werden. Ferner wird es schwierig, den Ueberschuss der Salpetersäure zu entfernen, und diese bedingt bei der späteren Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine Zersetzung des letzteren, die einen Theil des Fällungsmittels unwirksam macht und in den Niederschlag eine grosse Menge Schwefel bringt. Da die Meth. vorzugsweise in der Absicht aufgestellt zu sein scheint, einem vermeintlichen Verluste an Chlorarsen vorzubeugen, so kann ich für ihre Benützung nicht besonders stimmen, nachdem nachgewiesen, dass der Verlust sich vermeiden lässt.

Die unter I. für die verschiedenen Metalle und ihre Verbindungen aufgestellten Gesichtspunkte gelten im Allgemeinen auch hier.

III. Methode von Wöhler.<sup>2)</sup> Die zu untersuchende Substanz soll mit möglichst wenig Kalilauge gekocht werden, bis eine homogene Flüssigkeit entstanden, die man mit Salzsäure etwas übersättigt und in die man so viel Chlor einleitet, dass, wenn die Flüssigkeit 24 Stunden in einem verdeckten Gefässe gestanden, sie noch deutlichen Geruch nach Chlor besitzt. Das Chlorgas kann aus chloresurem Kali und Salzsäure bereitet werden und muss mit destillirtem Wasser gewaschen worden sein. Sollte Arsen, Antimon, Zinn in Form von Sulfureten vorhanden sein, so könnte die Methode von Nutzen sein. Aber die Ausführung nimmt viel Zeit in Anspruch. Wird die Methode angewendet, so

<sup>1)</sup> „Die gerichtliche Chemie“, p. 17.

<sup>2)</sup> Wähler und Siebold, „Das forensisch chemische Verfahren bei Arsenikvergiftungen“, besonderer Abdruck aus Siebold's Lehrbuch d. gerichtl. Medicin. Berlin — Enslin 1847. — Diese Methode schliesst sich an andere, früher von Jaquolin, ferner von Devergie, Wackenroder, Gmelin, Liebig, auch von Orfila gegebene Vorschriften, bei denen nur die Vorbereitung mit Kali durch eine solche mit Salzsäure, Königswasser u. dergl. ersetzt ist. s. u. Vergl. auch Bunsen in den Annal. d. Chem. und Pharm. II. 192, p. 305 (1878).

muss der Ueberschuss von Chlor vor der weiter unten zu besprechenden Behandlung mit Schwefelwasserstoff entfernt werden.

IV. Methode von Otto<sup>1)</sup> ist ursprünglich im speciellen Hinblick auf Arsen aufgestellt. Digeriren mit durch Salzsäure stark sauer gemachtem Wasser, zuletzt nahe dem Siedepunkte, bis die Flüssigkeit so klar geworden, dass sie sich filtriren lässt. Für den Fall, dass dies nicht zu erreichen, Einleiten von Chlor. Abgesehen davon, dass die organischen Stoffe bei blosser Behandlung mit Salzsäure weit weniger vollständig zerstört werden, wie nach Methode I, und deshalb sehr viele derselben in den Niederschlag übergangen werden, so ist auch zu befürchten, Arsen in Form von Chlorarsen zu verlieren. Ferner werden die in Salzsäure schwer löslichen Metalle und Metallverbindungen (Chloride von Blei und Silber, Quecksilberchlorür, Arsensulfid etc.) nicht oder nicht vollständig in Lösung gehen, da die Flüssigkeit weniger freie Säure hat als die nach I. Endlich werden diese schwer löslichen Stoffe sehr viel mehr mit organischen Substanzen verunreinigt auf dem Filter zurückbleiben als in I. Es sind dies übrigens Thatsachen, die bereits Fresenius und Babo<sup>2)</sup> vorgeführt haben und deren Bedeutung Otto vollkommen anerkannte.

V. Modificationen des vorigen Verfahrens, von Drunty<sup>3)</sup> angeregt, von Brandes<sup>4)</sup> empfohlen und von Duflos und Hirsch<sup>5)</sup> in die vorliegende Fassung gebracht. Die zu zerstörenden Stoffe sollen in eine tubulirte Retorte gefüllt, mit ebensoviel Salzsäure von 1.08 sp. Gew. übergossen, werden, als feste Stoffe vorhanden. Nun soll eine Vorlage mit etwa 30 Grm. Wasser angelegt, die Retorte im Chlorecalciumbade erhitzt werden, bis der grösste Theil der Flüssigkeit überdestillirt ist. Der Rückstand in der Retorte wird mit dem doppelten Gewichte Weingeist (von 80° „Tr.) verdünnt, colirt, mit Weingeist ausgesüsst, die vereinigten Flüssigkeiten werden filtrirt, der Weingeist vom Filtrate abdestillirt, was in der Retorte bleibt, dem erst erhaltenen Destillate zugemengt und weiter untersucht. Auch diese Modification nimmt besonders Rücksicht auf Arsen, dessen Verlust durch Verflüchtigung als Chlorarsen sie vorbeugt. Hier ist noch weniger, als bei der vorigen Meth. zu erwarten, dass Blei (Wismuth, Zinn, Antimon u. a.) in die zur Untersuchung gelangende Flüssigkeit übergehen. Auch wird bei Benutzung derselben Schwefelarsen ungelöst bleiben. Sie hat keine Vorzüge, welche sie noch empfehlen liessen.

VI. Methode von Graham zerstört mit Salpetersäure und fällt die organischen Beimengung mit salpetersaurem Silberoxyd. Abgesehen von dem bedeutenden Aufwand an letzterem Reagens, den sie verlangt, gestattet sie nicht, auch das Silber zu berücksichtigen. (Zinn, ein Theil des Antimons, Schwefelarsen u. a. Stoffe werden nicht oder nur dann in Lösung gehen, wenn man sehr starke Säure anwendet.)

VII. Methode von Schneider<sup>6)</sup> und Fyfe<sup>7)</sup>. Auch sie berücksichtigt besonders das Arsen, welches sie bestrebt ist, in Form von Chlorarsen durch Destillation zu gewinnen. In eine tubulirte Retorte oder eine langhalsige Kochflasche, welche man im Winkel von 45° neigt und mit einem Liebig'schen Kühler verbindet, wird die zu untersuchende Substanz mit einer bedeutenden Menge Kochsalz (Schneider nimmt geschmolzenes Kochsalz oder Steinsalz in Stücken) eingetragen, und unter allmählichem Zusatz von Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Andere giftige Metalle ausser Arsen (Antimon, Zinn) müssen wenigstens theilweise unverflüchtigt zurückbleiben. Die nicht unbeträchtlichen Mengen von saurem, schwefelsaurem Natron, die ihnen beigemengt sind, werden ihrer Abscheidung aus dem Destillationsrückstande nicht günstig sein.<sup>8)</sup>

1) „Ausmittelung der Gifte“.

2) A. a. O.

3) Ich kenne diese Arbeit leider nur aus den Excerpten, die Duflos-Hirsch u. A. aus derselben geben.

4) Arch. f. Pharm., Bd. 48, p. 206.

5) „Das Arsen, seine Erkennung“ etc. Breslau - Hirt. — 1842.

6) Jahrb. d. Chem. 1851, p. 630.

7) Journ. f. pr. Chem., Bd. 55, p. 103

8) Schwefelarsen kann bei dieser Gelegenheit zwar vorübergehend zu Chlorid werden, man beobachtet aber mitunter schon im Retortenhalse eine Rückverwandlung in das Sulfuret, welches Dragendorff, Ermittl. von Giften. 3. Aufl.

Liebig<sup>1)</sup> destillirt mit conc. Salzsäure, ebenso Ludwig.<sup>2)</sup> Bei dieser Modification des Verfahrens ist allerdings dem letzterwähnten Uebelstande abgeholfen. Desgleichen bei der Methode Sonnenschein's<sup>3)</sup>, welche die Salzsäure als Gas einleitet und das mit dieser abdestillirende Chlorarsen theils in einer kaltgehaltenen Vorlage, theils in einem mit Wasser gefüllten Cylinder auffängt. Kaiser fängt das Chlorarsen in einer Kochflasche und davor angebrachtem grösseren Will-Varentrapp'schen Kugelapparate auf, von denen der letztere zum Theil mit Wasser gefüllt ist, während erstere nur einige Decigram. chloresauren Kalis enthält. Die Destillation geschieht aus einem Kochkolben mit soviel Schwefelsäure, dass auf 1 Th. Wasser im Objecte 3 Th. conc. Säure kommen. Mit dieser lässt K. 12 Stunden kalt stehen und bringt dann Kochsalz in ca. 1 Cmr. grossen Stücken hinzu, so dass der Boden des Kolbens damit bedeckt ist. Die vorgelegte Wassermenge muss doppelt so gross wie die Menge verwendeten Kochsalzes sein. Durch quantitative Versuche hat er sich überzeugt, dass, wenn alle Salzsäure ausgetrieben, mit dieser auch die Gesamtmenge des Arsens in die Vorlagen geführt wird und dass sie sich hier als Arsensäure findet.<sup>4)</sup> Wenn man Arsen suchen will, so ist diese Methode sehr zu empfehlen. Um sie auch für solche Fälle nutzbar zu machen, wo andere Metalle vorhanden sind, nimmt Fischer<sup>5)</sup> das Erwärmen unter Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorür, welches bereits früher von Hager für den Nachweis von Arsen empfohlen wurde, vor. Auf ca. 150 CC. der salzsäurehaltigen Flüssigkeit wird 10–20 CC. kaltgesättigter Eisenchlorürlösung gegeben und so destillirt, dass in der Minute 2–3 CC. übergehen. Sind nur noch 30–35 CC. Rückstand in der Kochflasche, so wird, wenn nöthig, wiederum mit 100 CC. 20proc. Salzsäure versetzt und die Destillation wiederholt. 0.01 Grm. Arsen sollen schon mit einer Destillation verflüchtigt werden; ist mehr zu erwarten, so muss die Destillation ein- oder mehrmals repetirt werden. Fischer behauptet, dass sämtliche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare Metalle bis auf kleine Mengen von Antimon und Zinn unverflüchtigt bleiben, während Arsen vollständig in das Destillat geht. Durch erneuerte Destillation der erst übergegangenem Hälfte des ersten Destillates mit 3–5 CC. Eisenchlorürlösung unter späterem Nachgiessen der zuletzt erhaltenen Hälfte kann das Arsen völlig von den zuerst mit verflüchtigten Spuren von Antimon und Zinn getrennt werden. Wichtig ist, dass auch das in Form von Arsensäure im Object vorhandene Arsen nach der Hager-Fischer'schen Modification dieser Methode als Chlorarsen verflüchtigt wird. Auch Beckurts (siehe später) empfiehlt diese Modification des Liebig-Ludwig'schen Verfahrens als sehr zweckmässig.

VIII. Methode von Dancer und Flandrin. Die Zerstörung wird durch concentrirte Schwefelsäure bewerkstelligt. Die Substanz ist, wenn sie fest, so wie sie ist, wenn flüssig nach dem Eindampfen in einer Porzellan-schale mit  $\frac{1}{6}$ – $\frac{1}{4}$  ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure zu mengen, und soll erhitzt werden, bis der ursprünglich schwarze Brei endlich eine trockne, kohlige Masse hinterlassen hat. Man kühlt ab, versetzt mit etwas Salpetersäure (oder Königswasser) und verdunstet wieder zur Trockne. Der salpetersäurefreie Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und weiter geprüft. Ist hier in der zu untersuchenden Substanz Kochsalz, so muss sich Chlorarsen verflüchtigen; schon Orfila und Jacquelin<sup>6)</sup> haben das nachgewiesen. Der Vorschlag Bérards, die Zerstörung in einer Retorte vorzunehmen, ist wegen des starken Aufschäumens unausführbar. Blei, ein Theil des Wismuths, Gold, sowie einige andere giftige Metalle und ihre Verbindungen werden nicht in die Lösung übergehen. Die durch Zer-

störung als gelber Anflug absetzt. (Vergl. Buchner im N. Repert. f. Pharm., Bd. 17, p. 21.) Aehnliches geschieht auch beim Schwefelantimon. Bei der Modification Kaiser's dürfte dies nicht vorkommen.

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. Jg. 1857. Nr. 20, p. 305.

<sup>2)</sup> Arch. f. Pharm. Bd. 97, p. 23.

<sup>3)</sup> Deutsche Klinik. Jg. 1867, No. 3.

<sup>4)</sup> „Ein Beitr. z. Nachw. d. Arsens“. Beil. z. Progr. d. St. Gallischen Kantonschule 1875.

<sup>5)</sup> Ber. d. d. ch. Ges. B. 13, p. 1778 und Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 208, p. 182 (1861).

<sup>6)</sup> Orfila, Lehrbuch der Toxicologie. Bd. 1.

setzung von Schwefelsäure entstehende schweflige Säure könnte, wenn nicht hinreichend Salpetersäure vorhanden oder nicht stark genug erhitzt würde, Unbequemlichkeiten veranlassen.

IX. Modification der Methode VIII.<sup>1)</sup> Die Zerstörung wird mittelst eines Gemisches von Salpeter-säure und Schwefel-säure ausgeführt, wobei das Erhitzen fortgesetzt werden muss, bis alle Entwicklung rother Dämpfe aufgehört hat. Wenn hier der Verflüchtigung des Chlorarsen vorgebeugt wird, so liegt die Schwierigkeit der Ausführung darin, dass es sehr lange dauert, bis alle Salpetersäure und ihre Zersetzungsproducte wieder entfernt worden und dass dabei meistens ein äusserst lästiges Aufschäumen eintritt, welches nur bei Anwendung grosser Gefässe ohne Nachtheil bleiben kann. Die Zerstörung ist allerdings weit vollständiger als nach der Meth. VIII. Filhol hat die Zerstörung mit Salpetersäure unter geringem Zusatz von Schwefel-säure und Orfila die Anwendung der Salpetersäure allein befürwortet. Chittenden und Donaldson<sup>2)</sup> haben das Verfahren derart modificirt, dass sie zu 100 Grm. des zerkleinerten Objectes in einer grossen Schale 23 Grm. conc. Salpetersäure geben und auf dem Luftbade bei 150—160° unter Rühren erhitzen. Wenn die Masse flüssig geworden, wird die Temperatur auf 180° gesteigert und noch 1½—2 Stunden erhitzt, darauf die dicklich gewordene Mischung mit 3 CC. reiner conc. Schwefel-säure gemischt. Nachdem die erste stürmische Reaction vorüber, wird wieder auf 180° erhitzt, tropfenweise mit 8 CC. conc. Salpetersäure versetzt, die Temperatur für 15 Minuten auf 200° gesteigert, dann abgekühlt. Der gepulverte Rückstand wird durch längeres, mehrmals wiederholtes Kochen mit Wasser erschöpft, die Auszüge werden auf dem Wasserbade verdunstet. Falls noch Reste organischer Substanz beigemengt sind, wird nochmals mit einigen CC. conc. Salpetersäure auf 150—180° erhitzt, wieder mit 3—5 CC. conc. Schwefelsäure gemengt und bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure erhitzt, dann mit Wasser extrahirt und weiter untersucht.

Ponchet<sup>3)</sup> bearbeitet das Gemenge bei Gegenwart von ca. 25% sauren Kaliumsulfats mit dem gleichen Quantum rauchender Salpetersäure, setzt nach längerem Erwärmen reine Schwefelsäure hinzu, erwärmt (event. zuletzt unter Zusatz von etwas Salpeter), bis Dämpfe der Schwefelsäure entweichen, kühlt ab und kocht mit Wasser aus, um im filtrirten Auszuge weiter zu untersuchen.

Schneider u. A. lassen nur mit verdünnter Salpetersäure ausziehen. Gaultier de Claubry mit Königswasser (a. a. O.). Pfaff u. A. kochten mit verdünnter Kalilauge, übersättigten mit Salzsäure, filtrirten und prüften das Filtrat. Selmi behandelt mit conc. Schwefelsäure, versetzt dann mit überschüssiger Soda und trocknet aus. Den Rückstand erhitzt er in einem langhalsigen Kolben zum Glühen. Während sich Schwefelquecksilber im Halse des Kolbens sublimirt findet, sollen im Rückstande die anderen Metalle als Sulfurete vorkommen, theils löslich, theils unlöslich in Schwefelnatrium.<sup>4)</sup>

X. Methode durch Verkohlungs.<sup>5)</sup> Die getrocknete Substanz wird im Porzellantiegel verkohlt (wobei einzelne Arsen-, Antimon-, Quecksilber-, Blei-, Zinn-, Zink-Verbindungen verflüchtigt werden). Der Rückstand soll mit Wasser (unter Zusatz von etwas Salpetersäure) ausgezogen, dann das hierin Unlösliche verbrannt werden. Kann bei einem allgemeinen Gange der gerichtlich chemischen Analyse keine Beachtung finden, wenn sie auch bei specieller Untersuchung auf einzelne nicht flüchtige Stoffe mitunter gute Resultate geben wird. (Vergl. unten.)

XI. Methode von Wöhler und von Siebold.<sup>6)</sup> Die zu untersuchende Substanz wird mit Salpetersäure (etwa gleichem Gewichte)

<sup>1)</sup> Vergl. Schneider's gerichtliche Chemie. p. 17, sub 3.

<sup>2)</sup> Americ. Chem. Journ. Vol. 2, N. 4.

<sup>3)</sup> Ch. Ctrbl. Jg. 1881, p. 217.

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 6, p. 141 (1873).

<sup>5)</sup> Vergl. Schneider's gerichtliche Chemie, p. 16.

<sup>6)</sup> „Das forensisch chemische Verfahren bei einer Arsenvergiftung“. Siebold's Lehrbuch der gerichtlichen Medicin. Auch als besonderer Abdruck erschienen.

in einer Porzellanschale so lange erhitzt, bis ein gleichförmiger Brei entstanden, letzterer mit reinem oder kohlen-saurem Kali neutralisirt, darauf wird eben so viel Salpeter<sup>1)</sup> zugefügt, als das Gewicht der zu untersuchenden Substanz (im trockenen Zustande gedacht) beträgt, und die ganze Masse unter Umrühren ausgetrocknet. Der trockene Rückstand wird später in kleinen Portionen in einen, zu schwacher Rothgluth erhitzten Porzellantiegel<sup>2)</sup> gebracht und zwar so, dass nicht eher eine neue Menge zugefügt wird, als bis die vorher eingetragene völlig verpufft ist. Wird die zuerst erhitzte Portion nicht vollständig weiss, so muss man dem Reste der zu verpuffenden Masse noch gepulverten Salpeter zuzumengen. Es ist durchaus darauf zu achten, dass so viel Salpeter vorhanden, als zu vollständiger Oxydation erforderlich. Bei regelrechter Anwendung dieser Methode wird sich wohl nur Quecksilber verflüchtigen und der Beobachtung entziehen. Sie ist besonders dort zu empfehlen, wo man mit grossen Mengen Substanz, namentlich mit Ueberbleibseln einer schon längere Zeit bestatteten Leiche zu thun hat, deren einzelne Theile nicht mehr erkennbar. Auch ist diese Methode dann von Vortheil, wenn bei Anwendung von chlorsaurem Kali und Salzsäure (Meth. I) ein unzerstörter Rest geblieben. Da dieser in vielen Fällen vorzugsweise aus Fett besteht, so kann es rathsam werden, zunächst mit verdünnter Kalilauge zu verseifen und dieser Seife mindestens ein gleiches Gewicht (des in Arbeit genommenen Rückstandes) gepulverten Salpeters zuzumengen, dann die Masse auszutrocknen und nun den trockenen Rückstand, wie oben beschrieben, zu verpuffen. Will man beim obigen Versuche eine zu bedeutende Häufung von Salzen im Rückstand vermeiden, so kann man einen Theil des Salpeters durch salpetersaures Ammoniak ersetzen.

Die einzelnen metallischen Gifte, welche im Rückstande vorhanden sein können, werden sich in demselben meistens in Form ihrer höchsten Oxydationsstufen oder als Kaliverbindung derselben vorfinden. Einzelne Metalle, deren Oxyde bei der hohen Temperatur, welche im Verpuffungs-nomente obwaltet, zersetzt werden, könnten auch im regulinischen Zustande vorliegen. Namentlich wird letzteres geschehen, wenn vor dem Zumischen des Salpeters durch Ueberschuss von Kali (oder Pottasche) deutlich alkalische Reaction herbeigeführt worden.

Wird der verpuffte und wieder erkaltete Rückstand gepulvert und mit Wasser ausgekocht, so wird sich dabei von hieher gehörigen Körpern vorzugsweise auflösen: arsensaures<sup>3)</sup>, antimonsaures, zinn-

Berlin 1847 — Enslin. — Diese Methode scheint zuerst angeregt zu sein von Kapp, später wurde sie von Orfila benutzt. Wöhler hat sie in die jetzt gebräuchliche Form gebracht.

<sup>1)</sup> Gaultier de Claubry (a. a. O.) zieht salpetersauren Kalk vor.

<sup>2)</sup> In der Originalabhandlung und bei Otto ist ein hessischer Tiegel gestattet.

<sup>3)</sup> Soll diese Lösung auf Arsen nach der Methode von Marsh untersucht werden, oder will man einzelne Metalle mittelst Schwefelwasserstoff aus derselben fällen, so ist vorerst die überschüssige Salpetersäure und salpetrige Säure

saures und chrousaures Kali, Bleioxyd- und Zinkoxyd-Kali. Meist ungelöst werden bleiben: Kupferoxyd, Wismuthoxyd, kohlen-saurer Baryt, ferner Gold und Silber.<sup>1)</sup>

Wendet man anstatt Kali und Salpeter Natronlauge (Soda) und Natronsalpeter an, so hat man den Vortheil, dass schwerlösliche Natronsalze der Antimon- und Zinnsäure entstehen, welche beim Auslaugen mit heissem Wasser theilweise ungelöst bleiben.

Bei Benutzung dieser Methode zur Untersuchung von stark zersetzten Leichen, bei denen oft nicht geringe Mengen von Erde und Sand vorhanden sind, ist es empfehlenswerth, nach längerem Kochen mit Salpetersäure den grösseren Theil des Sandes durch Abgiessen und Coliren abzusondern.

III. Methode von Verryken<sup>2)</sup> hat den Vortheil, dass sie mit kleinen Mengen arbeitet und das Metallgift sehr rein, völlig frei von organischen Stoffen liefert, ich habe ihrer deshalb schon bei den Vorproben gedacht (§. 15. 8.). Sie beruht auf einer in entwässertem Sauerstoff ausgeführten Verbrennung, der man 5—10 Grm. des ausgetrockneten Objectes unterwirft und welche man in einer Verbrennungsröhre aus schwerschmelzbarem Glase ausführt. Der Sauerstoff wird durch 3 Röhren, gleichfalls aus schwerschmelzbarem Glase in dieselbe geleitet, deren eine kurz vor dem zu untersuchenden Gemenge mündet, während die zweite in der Mitte und die dritte gegen das Ende der Verbrennungsröhre sich öffnen. Sie bezwecken, dass überall in der letzteren Sauerstoff vorhanden. Am entgegengesetzten Ende der Verbrennungsröhre ist ein Kugelapparat, in welchem Wasser vorhanden ist, angebracht, die Röhre aber mit Ausnahme der Stelle, wo sich das Gemenge befindet, mit Rauschgold umwickelt. Die Erhitzung muss langsam erfolgen, damit keine Entzündung eintritt, und darf an der Stelle, wo die organische Substanz liegt, erst dann begonnen werden, wenn die übrigen Theile des Verbrennungsrohres bereits glühend sind. Nach Zerstörung der organischen Substanzen lässt man erkalten, ohne den Gasstrom zu unterbrechen. Endlich werden die Verbrennungs- und Zuleitungsröhren mit conc. heisser Salpetersäure und dann mit dem zum Sieden erhitzten Wasser aus dem Kugelapparate ausgewaschen. Die so erhaltenen Lösungen kann man sogleich mit Schwefelwasserstoff etc. prüfen. Verryken hat so Kupfer in Organen vergifteter Thiere selbst bei 1:40000, Blei bei 1:50000, Quecksilber und Arsen bei 1:50000 etc. dargethan. Auch die von Wasowicz ausgeführten Controlversuche ergaben recht befriedigende Resultate.

zu entfernen, was durch Eindampfen mit Schwefelsäure zu bewerkstelligen. Vergl. übrigens §. 354.

<sup>1)</sup> Wird gerade nur die zum Zerstören der organischen Substanz notwendige Temperatur eingehalten, so kann übrigens auch ein Theil des Silbers und Kupfers als salpetersaures Salz oder Chlorid zurückbleiben und so wenigstens ein Theil dieser Produkte durch Wasser gelöst werden.

<sup>2)</sup> Journ. de Pharm. d'Anvers. Jahrg. 1872, p. 193 u. 241. Siehe auch Dunin von Wasowicz im Arch. f. Pharm. Jg. 1879, H. 4, p. 348.

### Abscheidung aus der Lösung.

§. 340. Die nächste Operation, welche auf die oben beschriebene Zerstörung der organischen Substanzen folgen muss, ist die Abscheidung des erwarteten Metallgiftes. Der beabsichtigte Zweck kann auf verschiedene Weise erreicht werden, man kann

a. durch geeignete Anwendung der Elektrolyse oder gewisser stark positiver Metalle (Zink, Magnesium, Natrium) das Metall als solches aus der Lösung niederschlagen oder als Hydrür verflüchtigen oder

b. das giftige Metall in einer Verbindungsform fällen, in der es leicht erkannt und in solche Formen übergeführt werden kann, dass man die nöthigen Identitätsreactionen anzustellen vermag.

Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich mir vorbehalten, erst später an geeigneter Stelle die in a. angedeuteten Methoden ausführlich zu besprechen.

Den in b. hervorgehobenen Zweck erreichen wir, indem wir die Metalle als Schwefelverbindungen fällen. Ich will hier nur auf den Fall eingehen, dass die zu untersuchende Substanz nach Methode I oder XII zerstört worden und mir vorbehalten, dasjenige, welches bei Benutzung von Meth. XI, die weit seltener angewendet wird, zu beachten ist, später an geeigneter Stelle zu besprechen (vergl. §. 354). Es würden bei Zerstörung nach Meth. I folgende Eventualitäten vorkommen können:

I. Die Flüssigkeit ist nach der Zerstörung völlig klar geworden, oder hat beim Filtriren auf dem Filter nur Reste organischer Massen hinterlassen. Man hat Grund, an die Anwesenheit von Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Quecksilber, Kupfer, geringen Mengen von Silber und Blei, ferner an die Anwesenheit von Wismuth, Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Chrom, Mangan, Baryt zu denken.

II. Die Flüssigkeit enthält nach der Zerstörung ungelöste unorganische Substanzen. Es ist Ursache Anwesenheit von Chlorsilber, Chlorblei, Chlorthallium, Schwefelquecksilber, schwefelsaurem Baryt anzunehmen.

Für den Fall I. hat man ferner darauf Rücksicht zu nehmen, ob

A. beim Erkalten oder Verdünnen der Lösung mit Wasser eine Trübung eingetreten (dieselbe deutet auf gelöst gewesenes Chlorblei, kleine Mengen von Chlorsilber und Chlorthallium, ferner auch auf Antimon- und Wismuthverbindungen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und gesondert untersucht),

B. die Flüssigkeit auch dann klar geblieben. Man hat besonders Arsen, Antimon, Gold, Quecksilber, Kupfer, Wismuth, Kadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Chrom, Mangan (Baryt) zu berücksichtigen, darf aber auch kleine Mengen von Blei und selbst Silber in Lösung erwarten.

Im Falle, dass die in II. bezeichnete Eventualität eintritt oder beim Verdünnen mit Wasser ein Niederschlag entsteht, kann man beachten, ob

A. der ungelöste Theil farblos und deutlich krystallinisch, in Ammoniak unlöslich ist (Chlorblei);

B. ob er amorph oder minder deutlich krystallinisch ist und auch nach längerer Einwirkung des Lichtes auf den ausgewaschenen Niederschlag farblos bleibt (Antimon- und Wismuthverbindungen, auch schwefelsaurer Baryt; der Antimonniederschlag wird mit Schwefelwasserstoff orange, der Wismuthniederschlag braunschwarz, schwefelsaurer Baryt bleibt farblos. Ersterer ist in Weinsäure löslich, die letzteren beiden nicht);

C. ob er farblos, amorph, nach dem Auswaschen mit Wasser am Lichte dunkel werdend ist (Chlorsilber. Dasselbe löst sich, so lange es noch nicht am Lichte reducirt worden, leicht in Aetzammoniakflüssigkeit, sowie auch in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron. — Chlorthallium);

D. ob er gefärbt (roth — Schwefelquecksilber etc.).

§. 341. Die erkaltete und, wenn nöthig, nach dem Erkalten noch einmal filtrirte Flüssigkeit wird nun zunächst durch Einleiten von (gewaschenem) Schwefelwasserstoff gesättigt. Es muss unbedingt dafür Sorge getragen werden:

1) dass die in einer Flasche befindliche Flüssigkeit völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird;<sup>1)</sup>

2) dass sie, nachdem sie kein Schwefelwasserstoffgas mehr binden kann, längere Zeit wohl verkorkt bei Seite gestellt werde. Die erforderliche Zeitdauer kann nicht näher präcisirt werden, sie richtet sich nach der Natur der Flüssigkeit. Jedenfalls werden zu einigermassen vollständiger Abscheidung des Schwefelarsens mehrere Tage nothwendig sein. Niemals sollte man den Process als beendet ansehen, wenn nicht der Niederschlag sich so weit am Boden oder an den Wandungen der Flasche abgesetzt hatte, dass die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden. Ein zeitweises Erwärmen der Flüssigkeit befördert die Abscheidung, ist aber nicht rathsam; die Temperatur von 40—50° C. dabei zu überschreiten, ist unstatthaft. Ist nicht völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so kann schon bei 35° allmählig wieder Arsen in Lösung gelangen. Hat man erwärmt, so muss man durch späteres Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erkaltete Flüssigkeit dafür sorgen, dass sie wieder gesättigt wird.<sup>2)</sup>

Voraussetzung für ein gutes Gelingen des Fällungsversuches ist ferner, dass die Flüssigkeit zwar nicht allzureich an freier Säure ist, dass sie aber jedenfalls noch freie Salzsäure enthält. Wie bereits früher erwähnt wurde, können bei der Zerstörung aus den organischen Substanzen kohlenstoffhaltige Säuren entstanden sein. Es könnte das Untersuchungsobject auch a priori solche Säuren enthalten haben, die sich der Zerstörung durch Chlor widersetzen. Damit, dass

<sup>1)</sup> Blosser Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser ist ungenügend.

<sup>2)</sup> Wenn man eine Zeit lang glaubte, dass, bevor man das Schwefelarsen abfiltrirt, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt werden müsse, so hat Becker (Arch. f. Pharm., Bd. 36, p. 287) gezeigt, dass dies nicht allein nicht nützt, sondern — da kleine Mengen von Schwefelarsen wieder in Lösung gelangen — verwerflich sei.

bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff die Flüssigkeit noch sauer reagirt, darf man sich deshalb nicht begnügen, weil, worauf auch Chappuis aufmerksam machte, die Fällung von Zink, Kobalt, Nickel durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart org. Säuren nicht, oder nicht vollständig verhindert ist. Gerade Zink wird oft von Anfängern bei Übungsanalysen nicht gefunden, weil es schon bei der ersten Schwefelwasserstofffällung niedergeschlagen wird, während sie es erst in dem Präcipitat aus essigsaurer Lösung vermuthen.

Endlich ist — last not least — dafür zu sorgen, dass der Schwefelwasserstoff arsenfrei sei.<sup>1)</sup>

Die Zerstörungsmethode mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerlegt, wie oben bemerkt, nicht alle organischen Substanzen vollständig; während sich Fette in unlöslicher Form abfiltriren lassen, bleiben nicht unbedeutliche Mengen von kohlenstoffhaltiger Substanz in der Flüssigkeit gelöst, wahrscheinlich theilweise in Verbindung mit Chlor. Ein nicht unbedeutlicher Theil dieser Bestandtheile der Lösung, auch vorhandenes Eisenoxyd, erfährt ebenfalls eine Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und ein Theil der dabei entstehenden Zersetzungsproducte, sowohl der organischen Substanz, wie des Schwefelwasserstoffs (freier Schwefel) werden allmählig in unlöslicher Form als gelber oder bräunlicher Niederschlag abgeschieden. Ich kann dies nicht gerade als einen Nachtheil der Methode gelten lassen, sondern bin der Ansicht, dass, wenn man überhaupt die bei Besprechung der Meth. I. vorgeführten Vorsichtsmassregeln beobachtet hat, man gerade das Entstehen dieses Niederschlages als ein Moment bezeichnen kann, welches die gleichzeitige Abscheidung einzelner Schwefelmetalle, besonders des Schwefelarsens eher begünstigt als

<sup>1)</sup> Seitdem der Beweis geführt worden, dass aus arsenhaltigem Material (Schwefeleisen und Schwefelsäure) ein mit Arsenwasserstoff verunreinigter Schwefelwasserstoff erhalten wird und dass durch denselben in arsenfreie Objecte ein Arsengehalt gebracht werden kann, haben wir diesen Punkt besonders zu berücksichtigen. Ich habe deshalb schon früher empfohlen, den Schwefelwasserstoff aus arsenfreiem Material darzustellen, will aber, da die Beschaffung desselben nicht immer ganz leicht, hier auch einige Methoden anführen, welche eine Reinigung des aus unreinen Substanzen dargestellten Schwefelwasserstoffs bezwecken oder welche denselben aus anderem, leichter rein zu beschaffendem Material herstellen lassen. Otto empfahl als letzteres Schwefelcalcium (aus Gyps und Kohle) und reine Salzsäure. Gerhard u. A. erhitzen Magnesiumhydrosulfid. Lenz suchte die Reinigung des aus Schwefeleisen und Schwefelsäure (nicht roher Salzsäure) bereiteten Gases durch Waschen mit Salzsäure zu erreichen. (4 Waschflaschen: I. eine Misch. von 1 Th. off. Salzsäure und 2 Th. Wasser, II. Mischung 1:4, III. Mischung 1:8, IV. reines Wasser enthaltend. Alle auf 60—70° erhitzt. Keine Kautschukstopfen.) Jacobson reinigt durch Ueberleiten über Jod. von der Pfordten, indem er das unreine Schwefelwasserstoffgas durch ein auf 350° erhitztes Rohr mit Kaliumtrisulfid passiren lässt. Vergl. hierüber auch Otto im Arch. f. Pharm. B. 221, p. 919 u. Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 16, p. 2947. Lenz, Ber. d. d. ch. Ges. B. 17, p. 209, *ibid.* B. 20, p. 1999, Gerhard im Arch. f. Pharm. Jg. 1885, p. 384. Das von Letzterem empfohlene Magnesiumhydrosulfid soll aus Magnesiamilch durch Einleiten gew. Schwefelwasserstoffs oder — besser — *ex tempore* aus Schwefelcalcium (aus Gyps) oder Natriumsulphydrat und Chlormagnesium bereitet werden.

verlangsamt. Nur insofern ist dieser Umstand beachtenswerth, als solchergestalt nicht unbeträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff verbraucht werden. Es ist empfehlenswerth, die Flüssigkeit, wenn sie nach Einleiten von Schwefelwasserstoff 24 Stunden gestanden hatte, noch einmal mit diesem Gase zu sättigen. (Vergleiche übrigens auch §. 356, namentlich das dort für Eisenoxyd Gesagte.)

Der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag ist abzufiltriren und anfangs mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, dann 2—3 Mal mit gekochtem destillirtem Wasser auszuwaschen.

Es werden gefällt:

gelb	}	Arsen, der abfiltrirte und gewaschene Niederschlag ist in Lösung von Ammoniumcarbonat, Ammoniakflüssigkeit und in Schwefelammonium löslich, in mässig concentrirter Salzsäure unlöslich.
		Zinn, der Niederschlag ist in Ammoniumcarbonat unlöslich, in Schwefelammonium löslich, auch beim Erwärmen in mässig concentrirter Salzsäure löslich.
		Kadmium, der Niederschlag ist in Ammoniumcarbonat und in Schwefelammonium unlöslich, in mässig concentrirter warmer Salzsäure, auch in siedender verdünnter Schwefelsäure (1:5) löslich.
orange braun		Antimon, der Niederschlag verhält sich wie der des Zinns.
		Gold, der Niederschlag ist in Ammoniakflüssigkeit unlöslich, in Schwefelammonium löslich, in Salzsäure schwer, in Königswasser leicht löslich.
schwarzbraun		Wismuth, der Niederschlag ist in Ammoniakflüssigkeit und in Schwefelammonium unlöslich, löslich in Salzsäure.
schwarz	}	Quecksilber, der Niederschlag ist in Schwefelammonium wenig, in Schwefelkalium leicht, in Salzsäure schwierig, in Königswasser leicht löslich.
		Silber (Spur), der Niederschlag ist in Schwefelalkalien nicht, in mässig concentrirter Salzsäure schwer, in Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration leichter löslich.
		Blei, wie beim Silber. So lange die Flüssigkeit nicht mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, kann ein rother oder rothbrauner Niederschlag von Bleisulfochlorid entstehen.
		Kupfer, der Niederschlag ist in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich; in Cyankaliumlösung löst er sich; leicht löslich ist er in Salpetersäure; auch in Salzsäure löst er sich. In siedender verdünnter Schwefelsäure (1:5) ist er unlöslich. <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Mehrzahl dieser Niederschläge wird früher entstehen, als der des Schwefelarsen; ich empfehle deshalb die Flüssigkeit schon während des Einleitens

Ueber die weitere Erkennung, sowie, falls mehrere Gifte dieser Klasse vorhanden sein sollten, über die Trennung der Schwefelniederschläge der verschiedenen Metalle von einander, wird das Nöthige bei der speciellen Besprechung derselben gesagt werden.

§. 342. Die Flüssigkeit, aus der nach mehrtägigem Stehen kein Niederschlag entstanden ist, ebenso, falls sich ein solcher Niederschlag gebildet haben sollte, das Filtrat, wird folgendermaassen weiter untersucht:

Die Flüssigkeit wird mit soviel essigsauerm Natron versetzt, dass jedenfalls alle freie Salzsäure in Chlornatrium verwandelt werden kann und die äquivalente Menge freier Essigsäure der Flüssigkeit mitgetheilt wird. (Falls sehr viel freie Säure vorhanden, möge man einen Theil derselben durch Ammoniak sättigen, muss indessen immer eine deutlich saure Reaction behalten.) Nachdem man nun (wenn nöthig) wieder mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, muss fallen

<b>weiss</b>	Zink, der Niederschlag löst sich in verdünnter warmer Schwefelsäure farblos;
}	Nickel (vergl. §. 475). der Niederschlag löst sich in verdünnter warmer Schwefelsäure zu grüner Lösung.
<b>schwarz</b>	Kobalt, der Niederschlag löst sich in verdünnter warmer Schwefelsäure zu rother Lösung. (Cyankalium würde die Bildung letzterer beiden Niederschläge verhindern, nicht die des Thallium- und Zinkpräcipitates.)
<b>schwarzbraun</b>	Thallium.

§. 343. Die Flüssigkeit, aus der sich nach längerem Stehen keiner der obigen Niederschläge gebildet hat, oder das Filtrat, falls ein solcher Niederschlag entstanden ist, werden durch Aetzammoniak alkalisch gemacht, wenn nöthig, noch mit etwas Schwefelammonium versetzt. Es müssten fallen

<b>schwarz</b>	Eisen	} der Niederschlag ist in Essigsäure lös-
<b>fleischfarben</b>	Mangan	} lich, in Kalilauge unlöslich.
<b>grünbläulich</b>	Chrom	} der Niederschlag ist in Kalilauge löslich.
<b>farblos</b>	Aluminium	}

Auch über die weitere Untersuchung dieser Niederschläge will ich das Erforderliche bei der speciellen Besprechung der einzelnen Metalle vorführen.

Anhang. Die Flüssigkeit, die keinen Niederschlag mehr giebt, kann endlich mit Salzsäure stark angesäuert und so lange gekocht werden, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist.

von Schwefelwasserstoff zu beobachten. Man sieht, wenn z. B. Quecksilber neben Arsen vorhanden, zuerst einen schwarzen Niederschlag entstehen, während dann später soviel Schwefelarsen, Schwefel oder organische Substanz gefällt werden können, dass die gelbe Farbe der letzteren Niederschläge die schwarze des Schwefelquecksilbers maskirt.

Man filtrirt warm und müsste im Filtrate durch Schwefelsäure, falls Baryt vorhanden, einen **weissen** Niederschlag erhalten. Dieses Gift kann erst im folgenden Hauptabschnitte näher behandelt werden.

Charakteristische Eigenschaften der einzelnen, in diese Gruppe gehörigen giftigen Metalle und ihrer Verbindungen.

#### Arsen.

§. 344. Es existiren wohl kaum Gifte, welche häufiger Gegenstand der Untersuchung für Gerichts-Chemiker wären, als das Arsen und seine Verbindungen. Die Bekanntschaft des grossen Haufens mit den giftigen Eigenschaften derselben, die Leichtigkeit, mit der die arsenhaltigen Substanzen erworben und mit der ein grosser Theil derselben beigebracht werden können; die ziemlich grosse Sicherheit, mit der schon beim Gebrauch kleiner Mengen ein tödtlicher Erfolg vorher gesagt werden kann, haben sie seit langer Zeit zu den gebräuchlichsten Giften gemacht. Auch zufällige Vergiftungen (Rattengift, Arsenseife, Fliegengift) sind nicht selten.

Von Verbindungen, welche neben dem metallischen Arsen häufiger zu Vergiftungen Veranlassung gegeben, sind zu nennen: Die arsenige Säure, die bei Weitem am häufigsten verwendete Substanz, das rothe Schwefelarsen (Realgar, Sandarach), das gelbe Schwefelarsen (Auripigment, Rauschgelb, Königsgelb), das arsenigsaure Kupferoxyd (Scheele'sches oder Schwedisches Grün) und die Doppelverbindung desselben mit essigsaurem Kupferoxyd, welche nicht eben selten bei der Fabrikation von Tapeten, Ballblumen, leichten Zeugen, auch zum Färben von Conditorwaaren, Briefcouverts, Lampenschirmen missbraucht wird (Schweinfurter, Neuwieder, Mitis- oder Berg-Grün). Minder wichtig, aber doch zu beachten, sind die zur Darstellung von Anilinfarbe gebrauchte Arsen-säure und deren Kali-, Natron- und Ammoniaksalz (Liquor arsenicalis Bietti und Pearsoni), arsenhaltige Anilinfarben und daraus dargestellte Tinten, die arsenigsauren Salze des Kalis und Natrons (Liquor arsenicalis Fowleri), das Cochenille- oder Wienerroth, eine Verbindung von Fernambukfarbstoff mit Arsen-säure und Thonerde, und andere arsenhaltige Farblacke, die Doppelverbindungen des Schwefelarsen mit Schwefelkalium, Schwefelnatrium und Schwefelcalcium, von denen ein Theil zum Euthaaren von Häuten gebraucht werden und bei der sanitäts-polizeilichen Beurtheilung des in gewissen Gegenden geschöpften Wassers zu berücksichtigen sind. Ueber eine Vergiftung durch arsenhaltige Glasgalle ist einzusehen Vierteljahrsschr. f. ger. Med., B. 25, p. 261, über den Arsengehalt des Glases findet man sehr beachtenswerthe Untersuchungen von Fresenius in der Zeitschr. f. anal. Chemie B. 22, p. 397 (1883). F. macht auf den Arsengehalt des böhmischen Glases und auf die durch denselben verursachten Fehler

bei ger. chem. Arbeiten aufmerksam. In der Medicin kommen ferner noch Jodarsen, für sich und in Gemeinschaft mit Jodquecksilber (Donawan'sche Solution), arsensaures und arsenigsaures Chinin, auch die Kakodylsäure zur Anwendung. (Stearinkerzen, welche mit einem Zusatz von arseniger Säure gemacht worden, wie das namentlich früher mitunter vorgekommen, Wachskerzen mit Schweinfurtergrün gefärbt, müssen beim Verbrennen in der Luft flüchtige Arsenverbindungen verbreiten. Bleischrot enthält Arsen.) Endlich ist noch des Arsenwasserstoffs zu gedenken, mit welchem mehrere Vergiftungen vorgekommen sind, nachdem schon früher der Chemiker Gehlen einer solchen erlegen.<sup>1)</sup> Man muss die übeln Wirkungen, welche beim Aufenthalte lebender Wesen in feuchten, mit arsenhaltigen Tapeten oder arsenhaltigen Wasserfarben bekleideten Localitäten beobachtet worden, z. Th. von dieser Substanz herleiten.

§. 345. Die Frage, in welcher Form die verschiedenen Arsenpräparate zur Resorption gelangen und in welcher Form sie wirken, muss unbeantwortet bleiben.<sup>2)</sup> Ueber die Zeitdauer, innerhalb welcher eine Resorption von Arsenpräparaten nachgewiesen werden kann, liegen im Ganzen wenig Versuche vor. Für einzelne muss sogar dahin gestellt bleiben, ob sie überhaupt resorbirt werden (reines Schwefelarsen). Von der arsenigen Säure wissen wir soviel, dass, wenn sie in Lösung in den Darmkanal gebracht wird, sie innerhalb weniger Minuten ins Blut gelangt und bald durch den Harn theilweise secernirt wird. Auch für den Arsenwasserstoff lässt sich ein Uebergang in's Blut und eine Beziehung zum Blutfarbstoffe vermuthen.<sup>3)</sup> Desgleichen wird die Kakodylsäure wenigstens z. Th. als solche resorbirt und durch den Harn wieder abgeschieden.<sup>4)</sup> In Substanz in den Magen gebrachtes weisses Arsen löst sich bekanntlich schwer und langsam; Fette, die ein Benetztwerden mit Wasser hindern, verlangsamen die Lösung und Resorption.<sup>5)</sup>

§. 346. Bezüglich der Symptome, die bei chronischer Arsenvergiftung, bei der längere Zeit fortgesetzter Gebrauch arsenhaltiger Stoffe (Arzneimittel), vor Allem längere Zeit anhaltendes Einathmen

<sup>1)</sup> Vergl. Valette im Lyon méd. T. 7, p. 440. Jahresb. f. Pharm. Jahrg. 1870, p. 522. 1886 wurde eine Vergiftung in einer Anilinfabrik beschrieben, welche durch den zur Reduction von Nitrobenzin benutzten arsenhaltigen Wasserstoff veranlasst war.

<sup>2)</sup> Ich fühle mich auch nicht berufen, darüber ein Urtheil abzugeben, ob reines metallisches Arsen und die reinen Schwefelverbindungen desselben zu den Giften gerechnet werden müssen oder nicht. Bei der Nachweisung ist schon deshalb Rücksicht auf sie zu nehmen, weil sie dem Publikum nur ausnahmsweise so rein (frei von arseniger Säure) vorliegen, dass sie unschädlich sein könnten. Vergl. übrigens Schroff. Pharmacologie, namentlich aber dessen Abhandlung in der Zeitschr. der Wiener Aerzte. 1857 Nr. 1 und 1859 Nr. 29. Siehe ferner Ossikowsky im Journ. f. pract. Chem., B. 22, p. 323 (1880).

<sup>3)</sup> Vergl. Bogomoloff im Centrbl. f. d. med. Wissensch. Jahrg. 1868 No. 39 und 40.

<sup>4)</sup> Vergl. die später zu erwähnenden Dissertationen Chomse's und Lebahn's.

<sup>5)</sup> Vergl. übrigens Chapuis in der Med. chir. Rundschau. Jg. 21, p. 499.

von Luft, in der Arsenwasserstoff oder der Staub von Scheele'schem Grün vorhanden (Arsendämpfe von Glashütten und metallurgischen Etablissements — Arsenrauch), als Erkrankungsursache anzugeben sind, eintreten, hat es seine Schwierigkeiten, allgemeine Gesichtspunkte aufzustellen. Denn wenn auch unstreitig sehr häufig unter solchen Umständen ödematische Anschwellungen (oft sehr früh an den Augenlidern — Oedema arsenicalis), Hautausschläge, Ausfallen von Haaren und Nägeln, Lungentuberkeln u. dgl. beobachtet worden, so können doch alle diese Dinge nur zu leicht von andern Ursachen herrühren, oder auch ganz oder theilweise bei wahrer chronischer Arsenvergiftung ausbleiben.<sup>1)</sup> Saikowsky hat im Anschlusse an früher von Virchow unternommene Studien über die pathologisch-anatomischen Veränderungen, welche im Gefolge einer Phosphorvergiftung wahrgenommen werden<sup>2)</sup>, die Veränderungen beobachtet, welche bei Kaninchen, denen man so kleine Dosen von arseniger Säure und Arsensäure gab, dass der Tod erst in 3—6 Tagen erfolgte, entstehen. Es fanden sich im Ganzen wesentliche Analogien mit den durch Phosphor hervorgerufenen pathologischen Veränderungen, ganz besonders auffällig in der Leber, in den Nieren, im Herzmuskel und im Diaphragma. Die von Virchow bei Phosphorvergiftungen wahrgenommene fettige Degeneration derselben fand sich auch hier. Die Nieren waren stark vergrössert, die Harnkanälchen mit Fetttropfchen vollgepfropft. Auch in den Muskeln des Herzens und Diaphragmas fand sich häufig Fett, ebenso in dem die Drüsen der Darmschleimhaut auskleidenden Epithel. Letzteres war ausserdem oft geschwellt. Bei Anwendung von Arsensäure traten alle Erscheinungen deutlicher ein, der Verlauf der Vergiftung war aber etwas langsamer als bei arseniger Säure.<sup>3)</sup> Bei der acuten Arsenvergiftung ist namentlich der pathologischen Veränderungen der Schleimhäute des Magens und Darmkanales zu gedenken, der Entzündungen des oft mit kaffeebrauner Flüssigkeit gefüllten Magens, des Dün- und Dickdarmes, die sich oft auch auf Speiseröhre und Mundhöhle erstrecken und die in einzelnen Fällen sogar ein Brandigwerden und Perforationen der betreffenden Organe zur Folge haben sollen. Selbst nach Subcutan-

<sup>1)</sup> Wie wir hier auch daran erinnern müssen, dass einzelne Thiere weniger Empfänglichkeit gegen Arsenpräparate zeigen und Menschen (Arsenikesser in Steyermark etc.) nach länger fortgesetztem Gebrauche von arseniger Säure (und Schwefelarsen) gegen deren giftige Wirkung abgestumpft werden.

<sup>2)</sup> Vergl. Arch. f. path. Anat., Bd. 31, p. 400.

<sup>3)</sup> Arch. f. path. Anat., Bd. 34, p. 73. — Ueber die Wirkungen der Arsensäure vergl. auch Wöhler und Frerichs in *Annal. d. Chem. und Pharm.*, Bd. 65, p. 345. — Schrott in *Buchner's Repert. f. Pharm.*, Bd. 2, p. 201 u. a. a. O. — Ueber Vergiftungen mit Arsen nach äusserlicher Application, sowie nach Einführung in die Scheide ist die betr. Literatur nachzusehen in *d. Vierteljahrscr. f. ger. Med.*, Bd. 15, p. 110. Einige dort nicht erwähnte Fälle finden sich bei Tardieu und Roussin (*Etude médico-légale et clinique sur l'empoisonnement*. Paris 1867. Baillière et fils. — Deutsche Ausg. v. Theile und Ludwig. Erlangen 1868. Enke. Vergiftung mit arsensaurem Natron beschrieb Silliman (*Med. Legal Journ.* 1883).

anwendung werden bei Thieren solche Veränderungen des Tractus beobachtet<sup>1)</sup>, weil Arsen durch die Darmschleimhaut ausgeschieden wird. Auch die Entzündungen, die man in Lungen und Geschlechtswerkzeugen nachgewiesen, wären hier zu erwähnen, aber nicht zu übersehen, dass alle diese Symptome nicht nothwendig im Gefolge einer Arsenvergiftung eintreten müssen. Erfolgt die Resorption des Arsens sehr schnell, so findet der Tod häufig unter Erscheinungen der Narkose statt, ohne dass auffällige pathologische Veränderungen nachweisbar werden.<sup>2)</sup> Einen Fall von Arsenvergiftung beim Menschen führen Grohe und Mosler an, der insofern interessant ist, als er schnell tödlich verlief (17 Stunden), dabei aber die von Saikowsky beim Kaninchen beobachteten pathologischen Veränderungen, wenn auch nicht in so ausgesprochenem Grade, ebenfalls nachweisbar waren. Derselbe betrifft ein zweijähriges Kind, welches arsenigsaurer Kupferoxyd genossen, den grössten Theil desselben aber kurz darauf wieder ausgebrochen hatte. (Limpricht hatte im Erbrochenen leicht das Arsen nachweisen können.) Dieser Fall ist auch deshalb wichtig, als man nach der Section das Gift so vollständig entfernt fand, dass Schwanert in Magen, Darm und Leber vergeblich darnach suchte.<sup>3)</sup>

§. 347. Für den Fall, wo eine baldige Verbreitung des Giftes durch den ganzen Körper angenommen werden darf, ist an den Umstand zu erinnern, dass die Cadaver mit Arsenverbindungen Vergifteter oft sehr langsam in Fäulniss übergehen oder allmählig mumificirt werden. (Vergl. Jahresb. f. Pharm. u. Toxic., Jg. 1886, p. 428.)

§. 348. Dass sehr häufig nach Genuss grösserer Mengen von Arsenpräparaten Erbrechen eintritt, haben wir schon früher erwähnt. Es ist dies nach Husemann<sup>4)</sup> besonders bei Kupferverbindungen des Arsens der Fall. Hier muss noch einmal dieses Umstandes gedacht werden, um auf die Nothwendigkeit aufmerksam zu machen, die bei vermutheter Vergiftung auf solchem Wege entleerten Massen einer gerichtlichen Prüfung zu unterwerfen. Namentlich wird dies um so nothwendiger, als mitunter das Gift so vollständig ausgebrochen werden kann, dass der Patient mit dem Leben davon kommt<sup>5)</sup> und keine anderen Objecte herbeigeschafft werden können, durch die das

<sup>1)</sup> Vergl. Unterberger, „Wirkung der arsenigen Säure“. Diss. Dorpat 1875, ferner Böhm im Arch. f. exp. Pathol. und Pharmacol. B. 11, H. 2 u. 3, Lesser im Arch. f. path. Anat. B. 73 u. 74, Binz und Schulz, Arch. f. exper. Pharmacol. und Pathol. Jg. 1879, B. 11, p. 200, Jg. 1881. B. 13, p. 256, B. 14, p. 345 u. B. 15, p. 322 (1882), Dogiel in den Ber. d. d. chem. Ges. B. 15, p. 572.

<sup>2)</sup> Einen solchen Fall beschreibt Heydloff in der Berliner klinisch. Wochenschrift, Jahrg. 1865, No. 43, p. 430.

<sup>3)</sup> Vergl. Arch. f. path. Anat., Bd. 34, p. 208. — Eine Anzahl recht lehrreicher Vergiftungsfälle mit Arsen hat Keber in der Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med., Bd. 23, p. 271 und Bd. 24, p. 131 beschrieben.

<sup>4)</sup> Toxicologie, p. 824.

<sup>5)</sup> Oder der Tod erst nach Monaten erfolgt. Vergl. Tardieu-Roussin.

Verbrechen wahrscheinlich gemacht würde.<sup>1)</sup> In solchen Fällen muss, wo irgend möglich, auch der Harn einer Untersuchung unterworfen werden.

§. 349. Man hat davon gesprochen, dass einzelne Organe des Körpers das Arsen mit besonderer Vorliebe aufnehmen oder festhalten. Jedenfalls steht fest, dass es sehr leicht ins Blut übergeht und mit diesem durch den ganzen Körper verbreitet wird. Sicher ist, dass auch die (glycogenfrei werdende) Leber schnell einen Theil des Giftes in sich aufnimmt. Bei der Untersuchung — und das gilt sowohl bei chronischer als acuter Vergiftung — hat man demnach ausser Magen und Darmkanal auch namentlich Leber (Galle, in der Taylor es nachgewiesen) und Blut in Betracht zu ziehen.<sup>2)</sup> Ja es kann in diesem Falle wünschenswerth werden, auch das Vorhandensein von Arsen in anderen Organen und im Muskelfleische darzuthun. Orfila und Tardieu haben schon vor Jahren in allen Organen Vergifteter Arsen aufgefunden.<sup>3)</sup> Wenn Scodosuboff auch von einer Anhäufung des Arsens in der Gehirn- und Nervensubstanz sprach, so sind diese Angaben durch Controleversuche, welche von Bergeron, Delens und l'Hôte<sup>4)</sup>, von Ludwig<sup>5)</sup>, Hamburg<sup>6)</sup> u. A. ausgeführt wurden, nicht bestätigt. Ludwig fand in 1480 Gramm Leber eines Selbstmörders, der weissen Arsenik genommen hatte, soviel des letzteren wie 0,1315 Grm. arsensaure Ammon-Magnesia entspricht, in ebensoviel Gehirnmasse nur das 0,0015 Grm. entsprechende Quantum; aus 144 Gramm Niere erhielt er 0,0195 Gramm, aus 600 Gramm Muskel 0,002 Grm. des Arseniates. Bergeron, Delens und l'Hôte schieden aus Organen eines mit Mitisgrün vergifteten Mädchens das Arsen ab und fanden in je 100 Theilen Gehirn 0,0002 Th. As., Leber 0,0014, Niere 0,0004, Muskel 0,00025. — Eingehende Versuche über die Vertheilung des Arsens im Körper verdanken wir Chittenden.<sup>7)</sup> In Gemeinschaft mit Johnson untersuchte er eine etwa 1 $\frac{1}{2}$  Jahr be-

<sup>1)</sup> Es kann wohl gerade als feststehend angesehen werden, dass nicht zu grosse Dosen sicherer tödtlichen Ausgang herbeiführen, als zu bedeutende Mengen, bei denen oft heftiges und schnell eintretendes Erbrechen eine so gründliche Entleerung der genossenen Substanzen herbeiführt, dass der Patient meistens gerettet wird. Einzelne hierher gehörige Fälle siehe Buchner's N. Rep. f. Pharm., Bd. XII, p. 97.

<sup>2)</sup> Einige Analysen, bei denen man die Vertheilung des Arsens auf die einzelnen Organe Vergifteter berücksichtigt findet, hat Ludwig in der deutschen Ausgabe von Tardieu-Roussin „Étude médico légale“, p. 197 mitgetheilt.

<sup>3)</sup> Auch nach äusserlicher Application von Arsenverbindungen haben Vitry (Annal. d'hyg. publ. T. 36, p. 141) und Tardieu-Lorrain-Roussin (Étude médico légale) es in den verschiedensten Organen constatirt. Tödliche Vergiftung durch Arsenikbäder siehe Annal. d'hyg. publ. S. 3, T. 1, p. 469 (1879).

<sup>4)</sup> Annal. d'hygiène publ. et méd. légale. 3. Ser., T. 3, p. 23.

<sup>5)</sup> Med. Jahrbücher, Jg. 1860.

<sup>6)</sup> Ztschr. f. anal. Chem. Jg. 1881, p. 610 und Pharmac. Journal and Trans. Jg. 1881.

<sup>7)</sup> Americ. Chemic. Journ. Vol. 2, No. 5 (1880) (Chittenden u. Johnson), ibid. Vol. 5, No. 1 (1883), Medico-Legal Journal 1884, Tom 11, ib. 1885, May 20 (Chittenden und Smith).

erdigt gewesene, übrigens gut erhaltene Leiche und fand im Magen und der Milz (514 Grm.) 0,0535 Grm. arsenige Säure, in den Nieren (80 Grm.) 0,0066 Grm., der Leber (590 Grm.) 0,04788 Grm., Lunge, Herz und Thoraxflüssigkeit (843 Grm.) 0,02035 Grm., Eingeweiden und Uterus (978 Grm.) 0,02582 Grm., Harnblase Spuren, Gehirn unwägbare Spuren, im linken Arm 0,00719 Grm., im rechten Bein 0,02644 Grm., versch. Muskeln etc. 0,0374 Grm. und berechnet für die ganze Leiche ca. 0,34 Grm. arsenige Säure (ausserdem noch bas. Wismuthnitrat). Chittenden führt bei dieser Gelegenheit noch zwei andere Vergiftungsfälle an, wo in den versch. Körpertheilen recht viel Arsen, im Gehirn aber nur Spuren desselben nachgewiesen wurden. In einer späteren Publication macht Chittenden (1883) wiederum auf den hohen Gehalt der Muskelsubstanz an Arsen aufmerksam (hier fand sich auch im Gehirn mehr Arsen als bei früheren Bestimmungen). Im Jahre 1885 veröffentlichte er endlich nochmals zwei Untersuchungen, welche einen sehr geringen Arsengehalt des Gehirns ergaben. Die schliessliche Abscheidung erfolgt zum Theil durch die Nieren<sup>1)</sup>, man wird aber doch gut thun, auch die Faeces eines mit Arsen Vergifteten einer Prüfung zu unterwerfen, in denen ein anderer Theil wohl als Schwefelarsen erwartet werden kann. Wenn mit Arsensäure oder deren Verbindungen eine Vergiftung ausgeführt worden, muss man im Auge behalten, dass ein Theil der Säure als Vertreter von Phosphorsäure in die Knochensubstanz eingegangen sein kann und Versuche von Ludwig und A. zeigen, dass auch nach Benutzung von arseniger Säure die Knochen arsenhaltig gefunden werden. Allerdings haben dann wieder Brouardel und Pouchet gezeigt, dass bei jugendlichen Individuen das Arsen sich besonders im Muskel, der Leber, den Nerven, weniger im Knochen, Knorpel und der Hornhaut localisire. Bei einer Frau, welche 6 Tage lang je 10 Tropfen Fowler'sche Solution genommen, fanden dieselben Autoren in 100 CC. Milch 1 Milligr. Arsen. Ueber die Vergiftung mit Milch einer Amme, welche Arsen genommen, hatte, berichten dieselben Autoren in den *Annalen d'hyg. publ.* Jg. 1885 p. 70. Im Inhalte von Vesicatorblasen eines mit Arsen Vergifteten hat man das Gift nachgewiesen, was als Beweis für partielle Abscheidung durch die Haut aufgefasst wurde.

§. 350. Im Ganzen kann behauptet werden, dass wohl kaum ein Gift existirt, welches so leicht chemisch nachgewiesen werden kann, und bei dem so geringe Mengen genügen, die Gegenwart sicher festzustellen, als das Arsen. Unsere Literatur hat eine Reihe von Fällen, in welchen in Leichentheilen 10, selbst 22 Jahre nach dem Tode Arsen darzuthun war.<sup>2)</sup> Gerade aber dieser letztere Umstand, so glücklich er auf der einen Seite ist, kann dennoch auf der

<sup>1)</sup> Hierüber vergl. Orfila und Tardieu's Gatachten im Prasin'schen Falle (*Annal. d'hyg. publ.* T. 38, p. 390).

<sup>2)</sup> *Arch. f. Pharm.* Bd. 75, p. 150, *Zeitschr. f. Med., Chir. u. Geburtsh.* N. F. Bd. 6, p. 524.

anderen Seite für den Beweis stattgehabten Verbrechens nachtheilig ausgebeutet werden. Es darf nicht gelängnet werden, dass zufällige Anwesenheit von Arsen im Körper möglich, ohne dass sogleich an eine durch dasselbe geschehene Vergiftung gedacht werden könnte. Es wird zugestanden, dass in den lebenden Körper gelangte Arsenmengen zum Theil sehr schnell wieder theilweise aus dem Körper entfernt werden, indessen gilt dies doch nur von verhältnissmässig kleinen Bruchtheilen des gesammten zugeführten Quantum. Bei Hunden, die einer beabsichtigten Vergiftung mit arseniger Säure nicht erlagen, konnte man noch 17 Tage<sup>1)</sup> nach der Einführung in den Körper Arsen im Harn nachweisen. Die später zu citirende Arbeit Kirchgässner's erwähnt eines Falles, in welchem bei chronischer Arsenvergiftung beim Menschen noch 6 Wochen, nachdem die Zufuhr des Arsens abgebrochen war, dasselbe im Harn und noch weitere 2 Wochen in den Faeces nachweisbar blieb. Auch Warfvinge und Jolin fanden, nachdem ein Patient schon 16 Tage mit dem Gebrauch von Sol. Fowleri aufgehört hatte, in der Leber noch viel Arsen. Arsenhaltige Medicamente, selbst wenn sie Tage lang vor dem Tode genossen werden, könnten zunächst schon zu Irrthümern veranlassen.<sup>2)</sup> Andererseits ist auch nicht zu läugnen, dass sich in den Nahrungsmitteln, die dem Menschen zu Gebote stehen, kleine Mengen von Arsen vorfinden können. Pflanzen, einem arsenhaltigen Boden entsprossen, werden von diesem Stoff in sich aufnehmen und es werden gerade diejenigen Theile, in denen der grösste Gehalt an Phosphaten vorhanden, d. h. die nahrhaftesten (vor Allem die Samen), als diejenigen bezeichnet werden müssen, in denen die grösste Menge aufgespeichert ist.<sup>3)</sup> Auch arsenhaltiges Wasser könnte als Trinkwasser Benutzung gefunden haben und zwar nicht allein ein solches, welchem dieser Stoff durch die in die Erde sickern den Abfälle chemischer Laboratorien<sup>4)</sup> oder von Fabriketablissements zugeführt worden.<sup>5)</sup> Wie viele Mineralwässer setzen allmählig einen ockerigen Niederschlag ab, in dem man nicht blos Spuren von Arsen findet? — Die von Wacken-

<sup>1)</sup> Buchner a. a. O. Vergl. auch Schaeffer — Chem. Ctrbl., Jahrg. 1858, p. 168.

<sup>2)</sup> Besondere Aufmerksamkeit dürfte die Kakodylsäure in Anspruch nehmen, die von Jochheim („Ueber chronische Hautkrankheiten und ihre Behandlung“ — Darmstadt) in die Medicin eingeführt wurde. Jedenfalls muss dieses Präparat als ein solches bezeichnet werden, welches die gewöhnlichen giftigen Eigenschaften der gebräuchlicheren Arsenverbindungen nicht theilt, so dass z. B. täglich 0,25—0,3 Grm. des Mittels eine Zeit lang ertragen werden. Dass sich indessen bei längerer Anwendung der Substanz üble Folgen herausstellen, geht aus Mittheilungen von Renz (Deutsches Arch. f. klin. Med., Bd. 1, H. 2, p. 235) hervor. Vergl. übrigens auch Chomse: „De ratione qua se habeant oxydum atque acidum kakodylicum in organismo animalium disquisitiones“. Diss. inaugural. Dorpati 1859, Lebahm, „Ueber die Wirkung der Kakodylsäure“, Rostock 1868, Schulz im Arch. f. exper. Pathol. und Pharm., B. 11, p. 131 und Husemann im Jahresb. f. Pharm. und Toxicol. Jg. 1886, p. 426.

<sup>3)</sup> Vergl. Arch. f. Pharm. Bd. 67, p. 57 u. 196.

<sup>4)</sup> Einen solchen Fall führt z. B. Fresenius an.

<sup>5)</sup> Vergl. Vierteljahrchr. f. ger. Med. Jahrg. 1864.

roder gemachte Analyse des Ockers aus dem Mineralwasser von Rehme möge ein Beispiel für viele liefern.<sup>1)</sup> Endlich wäre an den Arsengehalt mancher mit Schwefelsäure dargestellten Chemikalien (Weinsäure, Citronensäure, Natron) und an die bekannte Beigabe von Arsen zum Viehfutter zu erinnern, die das Fleisch arsenhaltig macht.<sup>2)</sup>

§. 351. Ganz besonders beachtenswerth ist der Umstand, dass ein Arsengehalt in vielen Erdschichten und dem diese durchdringenden Wasser vorhanden sein kann, für den Fall, dass eine Untersuchung schon bestatteter Leichen angeordnet wird. Es ist hier nöthig, wenn in solchem Falle Arsen gefunden wird, nachzuweisen, ob in der umgebenden Erde ebenfalls von dem Gifte vorhanden oder nicht. Da es denkbar wäre, dass in die unmittelbar unter dem Sarge oder dessen Ueberbleibseln gelegenen Erdschichten allmählig arsenhaltige Flüssigkeiten, welche der Leiche ihren Gehalt verdanken, eingedrungen wären, andererseits aber auch das Arsen, welches sich in den Ueberbleibseln der Leiche nachweisen liess, aus höheren Erdschichten entstammen könnte, aus denen es durch die eindringende Feuchtigkeit in die Tiefe geführt worden, so muss man, wie schon gesagt, auch oberhalb des Sarges eine Probe der Erde untersuchen und in zweifelhaften Fällen wird es nothwendig, einige Fuss weit seitlich aus derselben Erdschicht, in die der Sarg ursprünglich eingebettet worden, besondere Proben zu entnehmen und der Untersuchung zu unterwerfen. Zu fragen ist auch, ob nicht in den Boden eindringendes Regenwasser Arsen herbeigeführt haben könnte. Sind Sodafabriken in der Nähe, die mit unreiner Schwefelsäure arbeiten, so kann durch diese ein Gehalt der atmosphärischen Niederschläge an Arsenchlorid bedingt werden (vergl. Sonnenschein im Arch. f. Pharm., B. 193, p. 245). Allerdings machen Garnier und Schlagdenhauffen mit Recht darauf aufmerksam, dass wenn Arsen in einer Bodenmischung vorkommt, es sich meistens in sehr schwerlöslicher Verbindungsform, an Kalk und Eisenoxyd gebunden, finden wird und dass selbst das von Aussen mit Regen etc. eindringende Arsen bald sehr schwerlösliche Verbindungen eingeht, dass deshalb die Gefahr einer Einführung von Arsen in Leichen nicht gross sei. Aber vollkommen geläugnet kann doch wohl die Möglichkeit derselben nicht werden. Endlich ist wohl zu beachten, ob nicht der Sarg mit arsenhaltigem Ocker oder dergleichen angestrichen worden (vergl. den pag. 7 citirten Fall von Fresenius).

Es sei hier schliesslich bemerkt, dass aber auch der umgekehrte Fall nicht ausser Acht gelassen werden darf, dass nämlich ursprünglich in einer Leiche gewesenes Arsen aus dieser fortgeführt sei. Ein Ausgelaugtwerden mittelst durchsickernden Wassers

<sup>1)</sup> Vergl. Arch. f. Pharm. Bd. 78, p. 129. Ueber den Arsengehalt des Alexisbader Wassers siehe Arch. f. Pharm. Bd. 52, p. 268, über Wildunger ibid. p. 263, über Driburger und Liebensteiner ibid. Bd. 51, p. 145, über Pyrmonter ibid. Bd. 74, p. 19.

<sup>2)</sup> Vergl. Sonnenschein im Arch. f. Pharm. Bd. 3 (3. R.), p. 455.

wäre hier und da allenfalls denkbar. Weniger wahrscheinlich ist es, dass alles Arsen bei der Verwesung als Arsenwasserstoff entweichen könne, trotzdem mehrfach nachgewiesen wurde, dass aus arsenhaltigen Leichentheilen sich Arsenwasserstoff entwickle<sup>1)</sup> und schon während man sie zur Untersuchung im Laboratorium hat, einen Verlust bedingen kann. Eine sehr interessante Studie hierüber hat Hamberg im Jg. 1886 der Pharm. Ztschr. f. Russl. veröffentlicht. Er hat durch Jahre Leichentheile, welchen er arsenige Säure zugesetzt hatte, in Fäulniss erhalten, indem er durch Aspirationsvorrichtungen den entstandenen Arsenwasserstoff fortleitete, und berechnet, dass innerhalb 10 Jahren ca. 45<sup>0</sup>/<sub>0</sub> verflüchtigt, ca. 55<sup>0</sup>/<sub>0</sub> in Arsensäure umgewandelt worden ist. Tardieu-Roussin sind der Ansicht, dass sich in der Leiche arsensaures Ammoniak bilde, welches durch eindringendes Wasser fortgeführt werde. Viel eher wird Schwefelarsen entstehen können, welches in ammoniakalischen Flüssigkeiten leichtlöslich ist. Allerdings wird auch umgekehrt eine Bildung von arseniger Säure aus Schwefelarsen während der Fäulniss von Ossikowsky angenommen.

§. 352. Hat der Chemiker die Gegenwart von Arsen in einer ihm übergebenen Substanz dargethan, dann wird die nächste Frage, deren Beantwortung man von ihm verlangt, die sein, ob das Gift in so grosser Menge vorhanden, dass dadurch schädliche Einflüsse ausgeübt werden konnten. Allerdings wird hierauf nicht immer mit ja oder nein geantwortet werden können. Nicht selten wird man sich begnügen müssen, zu sagen, ob der Chemiker eine quantitative Bestimmung vornehmen kann, und, falls dies möglich, die gefundene Menge anzugeben. Man wird in zweifelhaften Fällen die Menge von Arsen zu ermitteln suchen, welche durch gewisse Nahrungsmittel, Wasser etc. zugeführt werden konnte; damit hört die Competenz des Chemikers auf. Dem Arzt muss es dann vorbehalten bleiben, darüber zu urtheilen, ob Symptome nachweisbar, aus denen auf wirkliche Vergiftung geschlossen werden kann, und dem Richter bleibt es überlassen, zu untersuchen, ob das Gift absichtlich gereicht wurde oder zufällig in die fraglichen Gemenge gelangte.

Im Auge muss man ferner noch behalten, dass auch Fälle vorgekommen sind, wo behauptet wurde, das in einer Leiche gefundene Arsen sei erst nach dem Tode eingeführt worden. Von Interesse ist hier zu erfahren, ob, wo letzteres der Fall, nach dem Tode eine Verbreitung des Arsens in den Leichentheilen erfolge. Sutton hat an Leichen von Hunden, die er 3 Tage bis 3 Monate beerdigt sein liess, Versuche zur Beantwortung dieser Frage angestellt und gefunden, dass arsenige Säure sich vom Magen aus in allen Leichentheilen (namentlich Leber) bis ins Hirn hin ausbreitete und dass es in diesem am reichlichsten in der am längsten eingeschartt gewesenen Leiche gefunden werde.

<sup>1)</sup> Entwicklung von Arsenwasserstoff unter Einfluss von Schimmelpilzen siehe Glioli in der Gaz. chim. 1881, p. 249 und Bischoff in der Vjschr. f. ger. Medicin, B. 37, p. 163 und Jahresb. f. Pharm. u. Toxic. Jg. 1886, p. 4.

§. 353. Ich möchte hier noch in Bezug auf die chronischen Arsenvergiftungen, namentlich solche, die durch den Aufenthalt in mit arsenhaltigen Farben decorirten Räumen bedingt sind, ein paar Worte anschliessen. Es sind, wie schon oben bemerkt, namentlich die als Scheele'sches und Schweinfurter Grün bekannten grünen Farben als höchst schädlich zu erwähnen.<sup>1)</sup> In der Mehrzahl der Fälle, wo diese Farben üble Folgen veranlasst haben, hat man es mit Tapeten oder Wänden zu thun, auf welche die Farbe als Wasserfarbe aufgetragen.<sup>2)</sup> Es ist unvermeidlich, dass nicht allmählig ein Theil derselben sich mechanisch ablöse. Der Staub eines mit Schweinfurter Grün decorirten Zimmers wird mehr oder minder viel von diesem Gifte enthalten. Will man darüber Gewissheit haben, so braucht man nur einige reine Teller aufzustellen und nach einigen Tagen oder Wochen den auf sie gefallenen Staub zu sammeln und zu untersuchen. Da es sich unter den angedeuteten Umständen in den wenigsten Fällen sogleich um tödtliche Erkrankungen handelt, so wird man gewiss meistens durch Translocation des Patienten oder durch Entfernung des verdächtigen Stoffes den indirekten Beweis liefern können, dass dieser die Ursache einer Erkrankung gewesen. Sind die Wände eines solchen Raumes auch zu gleicher Zeit feucht, so nimmt man oft einen unangenehmen knoblauchartigen Geruch wahr, als dessen Ursache man durch chemische Zersetzung unter Einfluss von Pilzen etc. entstandenes Arsenwasserstoffgas bezeichnet. Letzteres soll unter Einfluss der Feuchtigkeit, des Kalkes der Wand und der organischen Substanzen, mit deren Hülfe die Farbe fixirt worden (Leim, Gummi etc.), entstehen. Den Nachweis, dass hier in der That Arsenwasserstoff die Ursache der Erkrankung sei, haben, nachdem schon mehrere von Kirchgässner<sup>3)</sup> beschriebene Fälle es wahrscheinlich gemacht, Fleck<sup>4)</sup> und Hamberg<sup>5)</sup> geführt. Selbst dort, wo auf einer Wand Scheele'sches Grün in Form von Oelfarbe aufgetragen, soll Entstehung von Arsenwasserstoff möglich sein.<sup>6)</sup>

§. 354. Zur Abscheidung<sup>7)</sup> des Arsens aus Gemengen mit organischen Stoffen sind schon früher die Meth. I, VII, IX (Chittenden

<sup>1)</sup> Vergl. hierüber auch Oppenheim im „Neuen Jahrb. f. Pharm.“, Jahrg. 1860, p. 29. wo ein hierher gehöriger Fall chronischer Arsenvergiftung mitgetheilt wird; ferner „Untersuchungen über die Gefahren, welche durch die Anwendung des Schweinfurter Grüns etc. verursacht worden“ von Chevalier. Deutsch von Artus — Weimar 1860.

<sup>2)</sup> Bei Untersuchung von Tapeten beachte man, dass in Zimmern oft mehrere Tapeten über einander geklebt sind und dass nicht gerade immer die oberste den Arsengehalt zu haben braucht. Auch daran ist zu denken, dass Tapezierer mitunter, um Wanzen etc. abzuhalten, Tapeten mit arsenhaltigem Kleister befestigt haben.

<sup>3)</sup> Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med. Bd. 9 (N. F.), p. 96.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Biologie, Bd. 8, p. 444.

<sup>5)</sup> Nord. Med. Arch. 1874. Bd. 6, No. 3.

<sup>6)</sup> Vergl. Jahresb. d. Pharm. 1874.

<sup>7)</sup> Vergl. auch Garnier, „Expériences sur la Recherche toxicologique de l'Arsenic“. Thèse Nancy 1880 und Beckurts im Arch. f. Pharm. Jg. 1884, H. 17.

und Donaldson), XI und XII (§. 339) empfohlen, von denen I und XI sich, wie aus dem bereits Gesagten hervorgeht, gegenseitig ergänzen. Beide Methoden liefern uns dasselbe, mag es ursprünglich in einer Form vorgelegen haben wie es wolle, als Arsensäure, ebenso IX, während wir es nach VII als Arsenchlorid erhalten.

Vollständige Oxydation ist aber bei XI nur möglich, wenn man Ueberschuss von salpetersaurem Salz anwendet, und ein solcher ist auch deshalb nöthig, weil sonst die organische Substanz reducirend auf die Arsenverbindung einwirken, Arsen durch Verflüchtigung verloren gehen könnte. Im Rückstande nach dem Verpuffen bleibt, wenn Kali- oder Natronsalpeter angewendet worden, ein Theil dieser Salze, wie gesagt, unzersetzt, ein anderer findet sich zu salpetrigsaurem Salz reducirt. Beide Klassen von Salzen müssen soweit möglich entfernt werden, bevor man das Arsen durch Schwefelwasserstoff füllen kann, weil letzterer durch sie wie durch Chlor und seine Sauerstoffverbindungen zersetzt wird. Man bewerkstelligt die Abscheidung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure mittelst überschüssiger Schwefelsäure und erhitzt mit derselben den in wenig Wasser gelösten Rückstand der Verpuffung so lange in einem Porzellanschälchen, bis keine Dämpfe von Salpetersäure mehr entweichen. Aber auch so bleibt, was nicht allzuviel schadet, ein kleiner Rest von Salpetersäure (oder salpetriger Säure). Der hier bleibende Rückstand wird in mindestens 10 Volumen destillirten Wassers gelöst und kann nun, wie in §. 341 beschrieben, mit Schwefelwasserstoff behandelt werden. Die dort angezeigten Gesichtspunkte sind, mit Ausschluss der auf organische Beimengungen bezüglichen, auch hier maassgebend. Wenn einzelne Chemiker die Befürchtung laut werden liessen, dass beim Erhitzen mit der conc. Schwefelsäure Arsen verflüchtigt werden könne, so hat Fresenius dargethan<sup>1)</sup>, dass dieselbe ungerechtfertigt ist, so lange nicht Dämpfe von Schwefelsäure entweichen.

Hat man die Meth. VII, namentlich in der von Liebig, Ludwig, Kaiser und Fischer aufgestellten Form benutzt, so kann das salzsaure Destillat, nachdem es genügend mit Wasser verdünnt worden, direkt mit Schwefelwasserstoff behandelt werden.

§. 355. Die Behandlung mit Schwefelwasserstoff liefert uns in allen Fällen einen blassgelben bis citronengelben Niederschlag, der 3 (und 5)fach Schwefelarsen und Schwefel enthält und der auch (Meth. I.) mehr oder minder verunreinigt sein kann mit schwefelhaltigen organischen Stoffen von unbekannter Zusammensetzung. Wären Zinn oder Kadmium zugegen gewesen, so würden auch diese als gelbe Niederschläge gefällt sein. Namentlich unsicher machen der mitgefüllte Schwefel und die ihn begleitenden organischen Stoffe das Urtheil, da sie oft mit einer Farbe präcipitirt werden, die der des Schwefelarsens ähnlich ist.

§. 356. Um den Zeitverlust zu vermeiden, welcher bei der

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 6, p. 200.

Fällung mit Schwefelwasserstoff dann unumgänglich, wenn man sicher sein will, dass nicht Spuren von Arsen sich der Beobachtung entziehen, haben Wöhler (a. a. O.), später Fresenius und Babo (a. a. O.) und Hager empfohlen, vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff die Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren. Die erstgenannten Autoren brachten zu diesem Zweck schweflige Säure in Vorschlag, die man im Gaszustande, oder, wo viel freie Säure in der Flüssigkeit zugegen ist und eine Vermehrung der in der Flüssigkeit vorhandenen Salze nicht schädlich werden kann, durch saures schwefligsaures Natron einführt. Jedenfalls ist es auch hier rathsam, schon vor der Einwirkung der schwefligen Säure alles freie Chlor und seine Oxyde, ebenso die Salpetersäure und salpetrige Säure möglichst zu entfernen und das Einleiten der Säure, wenn man sie im Gaszustande anwendet, so lange fortzusetzen, bis die Flüssigkeit gesättigt ist. Später muss allerdings vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs die schweflige Säure durch Erhitzen möglichst vollständig wieder ausgeschieden werden, weil sonst durch die gegenseitige Zersetzung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure eine grosse Menge des ersteren unwirksam gemacht und im Niederschlage viel Schwefel angehäuft wird. Hager versetzt die mit Salzsäure und Kaliumchlorat zerstörte Flüssigkeit mit neuer Salzsäure und Eisenchlorür und destillirt Chlorarsen ab, verbindet also Meth. I und VII. Da die arsenige Säure und das Chlorarsen leicht und schnell durch Schwefelwasserstoff als dreifach Schwefelarsen präcipitirt werden, so kann man, nachdem die Flüssigkeit vollständig mit ersterem gesättigt ist, nach kurzer Zeit filtriren. Dieses Schwefelarsen hat eine mehr gesättigt, schön citronengelbe Farbe. Uebrigens ist, wenn man nur die gehörige Zeit anwenden kann, eine Behandlung mit schwefliger Säure etc. in den wenigsten Fällen direkt zu verlangen. Empfehlenswerth dürfte sie dort sein, wo sich in der Flüssigkeit viel Eisenoxyd befindet (etwa aus Kirchhofserden herrührend oder als Antidot — Eisenoxydhydrat — angewendet). Bekanntlich zersetzt sich Eisenoxyd mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung zu Eisenoxydul, Wasser und Schwefel. Letzterer Process beansprucht in solchen Fällen grosse Mengen von Schwefelwasserstoff und verunreinigt das endlich fallende Schwefelarsen mit grossen Mengen freien Schwefels. Kochen mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Salzsäure verwandelt das Eisenoxyd in Oxydul und es füllt somit die Quelle für den freien Schwefel fort.

Besser wäre hier aber auch noch eine Mod. des Hagerschen Verfahrens, wo man mit metall. Eisen und Salzsäure versetzt und das Arsen als Chlorarsen abdestillirt.

§. 357. Wir wollen zunächst den Fall ins Auge fassen, dass der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag von metallischen Verbindungen nur Schwefelarsen enthalte. Es sind hier folgende Aufgaben zu erfüllen:

1) Das Sulfuret soll wiederum zu einer löslichen Verbindung des Arsens umgewandelt werden,

2) der mitgefällte Schwefel und die begleitenden organischen Stoffe sollen möglichst unschädlich gemacht werden.

Beide Aufgaben lassen sich durch ein und dieselbe Operation ausführen, die im Wesentlichen auf eine Oxydation herauskommt, bei der als oxydierende Substanz Salpetersäure, Brom u. dergl. angewendet wird. Man hat, um den beabsichtigten Zweck zu erreichen, verschiedene Wege eingeschlagen.

A. Oxydation durch Verpuffen. Der Niederschlag auf dem Filter wird genügend ausgewaschen. Der Rückstand, den man möglichst vollständig vom Filter abschabt oder besser in Aetzammoniak löst, wird mit etwas kohlensaurem Natron (etwa gleiche Theile) und etwa dem doppelten Gewichte an salpetersaurem Natron gemengt und dann getrocknet, das trockene Gemenge in einem Porzellantiegel, wie in Meth. XI (§. 339) beschrieben, verpufft. Oder besser, man übergießt den Niederschlag in einer Porzellanschale mit stärkster Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, benetzt aufs Neue mit Salpetersäure, verdampft wieder und wiederholt diese Operationen, bis ein hellgelb gefärbter Rückstand bleibt, den man mit Aetznatron neutralisirt, dann mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron mengt und verpufft. In allen Fällen muss später durch Erhitzen mit Schwefelsäure die Salpeter- und salpetrige Säure fortgeschafft werden (cfr. §. 354).

B. Oxydation auf nassem Wege. Vortheilhaft ist es, namentlich wenn nur sehr kleine Mengen des Niederschlages zur Verfügung stehen, oder wenn man auch noch auf andere Metalle untersuchen will, den nicht getrockneten Rückstand auf dem Filter mit Aetzammoniakflüssigkeit oder Ammoniumcarbonatlösung zu behandeln. Die Sulfurete des Arsens, ein Theil der organischen Stoffe und des freien Schwefels lösen sich in diesen Flüssigkeiten<sup>1)</sup> (während die grösseren Mengen des Antimon-, Quecksilber- und Kupfersulfuretes, sowie das Zinn-, Gold-, Silber-, Blei- und Wismuthsulfuret, falls sie zugegen, ungelöst bleiben). Die braune Flüssigkeit wird mit reiner Schwefelsäure unter Umrühren neutralisirt, dann noch ein Ueberschuss letzterer Säure (etwa das Zweifache der bereits verbrauchten Säuremenge) zugesetzt und in einer Porzellanschale erhitzt, indem man von Zeit zu Zeit unter Umrühren einige Cgr. gepulverten salpetersauren Natrons zumischt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis Alles gelöst worden und bis eine Zeit lang Temperatur von

<sup>1)</sup> Man kann entweder direkt das Filter mit der Flüssigkeit füllen, die abgelaufene Flüssigkeit ein bis zwei Mal auf das Filter zurückgiessen, und endlich, nachdem wieder völlig abgelaufen, mit Wasser ein bis zwei Mal nachwaschen, oder (wenn es nicht darauf ankommt, dass ein Theil der unlöslichen Substanzen in der Flüssigkeit suspendirt bleibt) das vom Trichter genommene Filter in einer Porzellanschale ausbreiten und nun mit der Flüssigkeit abspülen. — Will man vermeiden, dass sich Spuren von Kupfer und anderen Metallen mit lösen, so ersetze man das Ammoniak durch Kalilösung (vergl. Wiggers in Canstatt's Jahresbericht f. Pharm., Jahrg. 1864, p. 165).

mindestens 170° geherrscht hat, während die Flüssigkeit auch nach solchem Erhitzen farblos oder hellgelblich geblieben. Im Ganzen gelten auch hier dieselben Gesichtspunkte, die schon früher angedeutet worden sind, und soll auch hier namentlich möglichst wenig Salpetersäure in der Lösung bleiben.<sup>1)</sup> Fresenius (a. a. O.) lässt die Oxydation mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ausführen. Die Salpetersäure muss concentrirt sein, weil sonst der Schwefel leicht zu grösseren Massen zusammenschmilzt, die der Oxydation lange Zeit widerstehen.

C. Anstatt der in A. und B. beschriebenen Methoden kann auch eine von Reichardt u. A. empfohlene Zerstörung mit Brom vorgenommen werden. Der Schwefelarsenniederschlag (nicht seine Ammoniaklösung) wird in einer Kochflasche mit Wasser übergossen und nach und nach tropfenweise mit Brom versetzt, bis er sich gelöst hat. Aus der Lösung ist durch vorsichtiges Erwärmen der Ueberschuss des Broms zu entfernen.

Die auf die eine oder andere Weise vorbereitete Flüssigkeit kann direkt zu Versuchen im Marsh'schen Apparate, ebenso zur Ermittlung des Arsens nach dem Verfahren von Reinsch benutzt werden.

Ich glaube, dass diese Methoden dem Bedürfnisse genügen. Nur der Vollständigkeit wegen will ich hier noch bemerken, dass man auch vorgeschlagen, den Niederschlag von Schwefelarsen nach dem Lösen in Kalilauge durch Kochen mit überschüssigem Kupferoxyd zu arsensaurem Kali zu oxydiren. Die hier erhaltene Lösung kann, nachdem man das Schwefelkupfer abfiltrirt hat, direkt in den Marsh'schen Apparat gebracht werden.

§. 358. Um das Arsen weiter zu constatiren, bedient man sich folgender Methoden:

#### I. Ermittlung des Arsens nach der Methode von Marsh.

Ich gebe diese Methode, wie dieselbe allmählig ausgebildet worden ist und mit den Cautelen, die man augenblicklich für dieselbe als unerlässlich erkannt hat.

Die Methode beabsichtigt, das Arsen in Substanz vorzuführen; sie beruht auf folgenden Principien:

1) In Flüssigkeiten, welche das Arsen als Arsensäure, arsenige Säure oder in Form der löslichen Salze dieser Säuren enthalten, wird durch Wasserstoff im statu nascendi das Oxyd des Arsens reducirt.

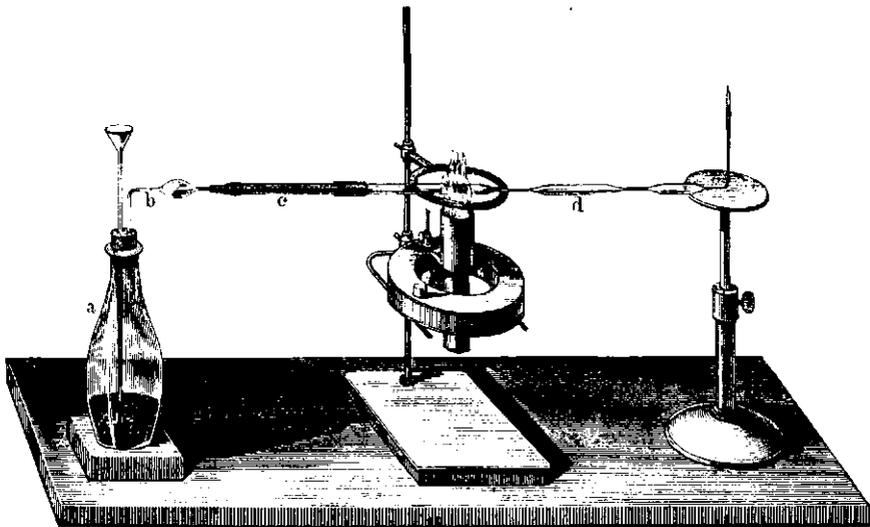
2) Wasserstoff und Arsen, wenn beide im statu nascendi auf einander wirken, verbinden sich zu gasförmigem oder festem Arsen-

<sup>1)</sup> Vergl. Meyer in *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 66, p. 237. Bei der späteren Untersuchung, namentlich nach der Methode von Marsh, dürften kleine Mengen von Salpetersäure meistens nicht schaden, indessen ist es doch, besonders wenn nur geringe Mengen von Arsen zu erwarten sind, zu empfehlen, die Entfernung von Salpetersäure nicht zu unterlassen. Ich will in Bezug auf diesen Gegenstand auf eine Polemik, die zwischen Fresenius und Rieckher Statt gehabt, verweisen. Vergl. Fresenius *Zeitschr. f. anal. Chem.* Jahrg. 2, p. 389.

wasserstoff; es entweicht ein beträchtlicher Theil als gasförmiger Arsenwasserstoff.

3) Gasförmiger Arsenwasserstoff wird, wenn er durch eine (an einer Stelle) glühende Glasröhre geleitet wird, zersetzt, metallisches Arsen legt sich an die kälteren Theile des Rohres als spiegelnder glänzender Ueberzug. Ein Gemenge von Arsenwasserstoff und Wasserstoff an der Luft entzündet, verbrennt zu Wasser und Arsen, welches letztere erst, nachdem aller Wasserstoff oxydirt, zu arseniger Säure verbrannt wird. Wird letztere Oxydation durch Abkühlung, etwa durch eine in die Flamme gebrachte Porzellanplatte gehindert, so kann auch hier ein Beschlag von metallischem Arsen erzielt werden.

Fig. 8.



Folgendes sind die Einzelheiten des Versuches. Als Quelle des Wasserstoffs dient chemisch reines Zink <sup>1)</sup> (Roussin und Draper empfehlen Magnesium) und verdünnte Schwefelsäure (1 : 8). Man bringt dieselben in eine ziemlich geräumige Flasche (Fig. 8a), die höchstens zu einem Drittel davon angefüllt wird und die mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen ist. Durch letzteren geht ein Trichterrohr zum Nachgiessen der Säure und der zu untersuchenden Flüssigkeit, sowie ein zweites, knieförmig gebogenes Rohr b, welches man entweder unterhalb der knieförmigen Biegung oder hinter derselben ein- bis zweimal kugelförmig erweitert. Das andere Ende des knieförmigen Rohres ist luftdicht in einem Chlorcalciumröhrchen c befestigt, welches den Zweck hat, das entwickelte Gasgemenge zu entwässern. Man

<sup>1)</sup> Man kann das Zink vor dem Zumischen der arsenhaltigen Flüssigkeit platiniren oder versilbern, d. h. mit einem schwachen Ueberzuge von metallischem Platin versehen und man wird dadurch eine sehr beschleunigte Gasentwicklung

kann als solches entweder ein Uförmig gebogenes Rohr nehmen oder die gewöhnlich in der organischen Analyse gebräuchlichen Chlorcalciumröhren, hat auch wohl besonders zu diesem Zweck von Marchand construirte Apparate, bei denen die U-Röhre auf der einen Seite verjüngt, der verjüngte Theil knieförmig gebogen und in ein bis zwei Kugeln ausgeblasen ist. Mit conc. Schwefelsäure darf man das Gas nicht entwässern, weil es durch sie zersetzt wird. Otto liess das Chlorcalciumrohr nur in der hinteren Hälfte mit Chlorcalcium, in der vorderen Hälfte mit Aetzkali in Stücken füllen, um durch das Kali die mit fortgerissene Schwefelsäure zu neutralisiren, die sonst, auf das Chlorcalcium einwirkend, Salzsäure liefern würde und zum Entstehen von Chlorarsen Veranlassung bieten könnte. Ich möchte dieser Maassregel noch aus einem anderen Grunde das Wort reden, um nämlich entstandenen Schwefelwasserstoff zu binden<sup>1)</sup>, welcher die so sehr genaue Probe mit Silbersalz, von der weiter unten die Rede sein soll, trügerisch macht. Es ist aber nur dort diese Anwendung von Aetzkali zulässig, wo man sicher ist, dass kein Antimon vorhanden (vergl. Antimon) oder wo man Arsenwasserstoff allein constatiren will. Antimonwasserstoff wird durch festes Kali völlig zerlegt, Arsenwasserstoff bleibt auch bei Gegenwart des Antimonhydrüres von Kali unzersetzt. — An der anderen Seite des Chlorcalciumrohres befestigt man ein etwa  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Meter langes Glasrohr d aus arsen-

Fig. 9. und bleifreiem, möglichst schwer schmelzbarem Glase, 5—7 Millimeter im Lichten und  $1\frac{1}{2}$  Millimeter dick im Glase (Fig. 9). Dieses Rohr ist dazu bestimmt, das Gasgemisch so weit zu erhitzen, dass der Arsenwasserstoff zersetzt wird. Es muss genügend unterstützt werden, damit es sich beim Er-



und, nach Bernstein, eine fast völlige Verflüchtigung des Arsens als Arsenwasserstoff erreichen. (Das Zink wird mit verd. Säure übergossen, der einige Tropfen Platinchlorid- oder Silbernitratlösung zugesetzt sind. Nach Beginn stürmischer Gasentwicklung wird die Säure entfernt und das Zink mit Wasser abgewaschen.) Leitet man das Gasgemenge, welches mit so vorbereitetem Zink im Marsh'schen Apparate entsteht, in eine Lösung von Silbernitrat (1:6), so wird Silber gefällt und das Arsen findet sich als arsenige Säure in der überstehenden Flüssigkeit, aus der es als Schwefelarsen gefällt, oder mit Chamaeleon titirt werden kann. Es ist zu empfehlen, die Arsen haltende Lösung nach und nach in kleinen Portionen in den Apparat zu bringen und versilbertes Zink anzuwenden. Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregeln, so erhält man lange nicht alles Arsen und die quant. Best. wird, wie ich früher und dann auch Draper bewiesen, ungenau. Niemals darf man, nachdem schon die Arsenwasserstoffentwicklung im Gange ist, noch Platinchlorid zusetzen. Bernstein, „Ueber Arsenwasserstoffgas“. Diss. Rostock 1870, hat gefunden, dass dann durch Fällung von Platinarsen bis 50% des vorhandenen Arsens verloren werden können. Die Reinigung des Zinkes von Arsen erreicht Selmi durch Schmelzen desselben unter Zusatz von Chlorammonium, von welchem letzteren man Stücke mittelst eines Eisengeräthes auf den Boden des Tiegels bringt, in welchem sich das Zink befindet. Arsen verflüchtigt sich mit dem Salmiak als Chlorarsen.

<sup>1)</sup> Wie Kolbe nachgewiesen hat, wird, wenn bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zink eine Temperatur über 30° C. eintritt, ein Theil der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff reducirt. (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 119, p. 174.)

hitzen nicht biegt. An seinem äussersten Ende wird es in eine feine Spitze ausgezogen. Otto lässt das Rohr unmittelbar hinter der Stelle, die er erhitzen will, also dort, wo sich das reducirte Arsen anlagern soll, vorher verengen (Fig. 10), und Draper an der verengten Stelle ein Bündel von 10—12 Platindrähten, Andere lassen platinirten Asbest einschieben. Das Erhitzen geschieht mit einer Argand'schen Weingeistlampe, oder, wo man Leuchtgas zur Verfügung hat, mittelst des Bunsen'schen Brenners. Die Röhre muss an der erhitzten Stelle deutlich rothglühend sein. Die Zusammenstellung des ganzen Apparates ist aus Fig. 8 ersichtlich. Selmi lässt die Einschnürungen 25 Ctm

Fig. 10.



von einander entfernt sein, unwickelt das zwischen denselben befindliche Rohrstück mit Rauschgold und erhitzt die ganze Strecke. Die Einschnürung hinter der erhitzten Rohrstrecke kühlt er mit Wasser. Die weitere Ausführung des Versuches bietet keine Schwierigkeiten. Man hat sich, wie schon früher gesagt, zu überzeugen, dass Zink und Schwefelsäure rein sind, was dadurch geschieht, dass man eine halbe Stunde lang Wasserstoff entwickelt und durch die erhitzte Röhre leitet und erst dann in die Flasche die auf Arsen zu untersuchende Substanz bringt, wenn man nach Verlauf dieser Zeit in der Röhre keinen dunklen Anflug von Arsen findet. Dass die Röhre erst dann erhitzt werden darf, wenn man sicher sein kann, dass durch das entstandene Wasserstoffgas alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben, brauche ich wohl kaum zu sagen. Die Gemische von Wasserstoff und atmosphärischer Luft, welche zuerst aus dem Apparate treten, kann man benutzen, um mittelst schwefelsauren Silberoxydes auf Abwesenheit oder Anwesenheit von Arsen zu prüfen (vergl. weiter unten). Sehr zweckmässig ist es, die Entwicklungsflasche durch ein fast zum Boden derselben reichendes Rohr mit einem Gasometer oder einer zweiten Entwicklungsflasche zu verbinden, aus denen man nach Belieben reines Wasserstoffgas zuführen kann. Man ist so im Stande, den Wasserstoffstrom gleichmässig stark zu erhalten und Verlusten von Arsenwasserstoff vorzubeugen.

Je nach der grösseren oder geringeren Menge vorhandenen Arsens wird schneller oder langsamer der Anflug von Arsen entstehen. Erst wenn man nach stundenlangem Durchleiten von Gas durch die glühende Röhre keinen Anflug erhalten hat, darf man sicher sein, dass kein Arsen anwesend. Gerade um in letzterem Falle über einen gleichmässigen Gasstrom verfügen zu können, rieth Verrykens — und ich stimme ihm bei — in die Entwicklungsflasche ein drittes Glasrohr ein-

zusetzen, durch das man nöthigenfalls reines Wasserstoffgas eintreten lassen, resp. den App. schon zuvor mit demselben füllen kann.

In den meisten Fällen, wo man in der That mit einer Arsenvergiftung zu thun hat, wird es eines so lange fortgesetzten Durchleitens allerdings nicht bedürfen. Man darf aber nicht unterlassen, zu einzelnen Controleversuchen auf mehreren verschiedenen Stellen des Glasrohres einen Arsenbeschlag hervorzubringen. Die Röhren mit dem Arsenanflug werden gleich nach Beendigung des Versuches zugeschmolzen. Auch kann man versuchen, durch Entzünden des nicht vorher (im Rohre) erwärmt gewesenen Gases und Einbringen einer kalten Porzellanplatte in die Flamme einen Arsenbeschlag zu erzeugen.

Man bedient sich zu letzterem Zweck einer Platte von unglasirtem Porzellan (Bisquit), wo diese fehlt, kann man auch eine Porzellanschale, Tiegeldeckel etc. benutzen.<sup>1)</sup> Das Hervorrufen solcher Arsenpiegel erfordert einige Uebung, namentlich wo geringe Mengen von Arsen vorhanden sind (bei sehr kleinen Quantitäten bleibt die Reaction aus, ohne dass man daraus bestimmt auf Abwesenheit von Arsen schliessen dürfte). Das Gas darf nicht aus zu enger Oeffnung und in zu starkem Strome austreten. Die Platte wird etwa in die Mitte der Flamme gebracht. Ein und dieselbe Stelle der Platte darf in der Flamme nicht zu lange Zeit bleiben, da sonst die Temperatur so weit steigen kann, dass sich das abgelagerte Arsen wieder verflüchtigt. Vor allen Dingen ist auch hier ein Trocknen des zu entzündenden Gases über Chlorcalcium unerlässlich. Rathsam ist es, wenn sich auf diese Weise Arsenflecken erzielen lassen, von denselben auf verschiedenen Platten Proben hervorzubringen, damit man für spätere Identitätsreactionen genügend Material hat und auch einige derselben übrig behält, die man als Corpus delicti der Behörde abliefern.

Wie weiter bewiesen werden kann, dass der Beschlag in der That Arsen sei, soll in §. 359 besprochen werden.

Zuvörderst muss noch einiger Vorsichtsmaassregeln gedacht werden, die für diese Nachweismethode beachtenswerth sind.

Es muss davor gewarnt werden, concentrirte Schwefelsäure in den Apparat zu bringen, von Anfang an muss eine verdünnte und bereits völlig erkaltete Schwefelsäure (1:8) benutzt und auch später Säure von derselben Stärke nachgegossen werden. Nimmt die Flüssigkeit allmählig einen grösseren Raum der Flasche ein, so muss der Inhalt in passenden Zwischenräumen, namentlich vor Zusatz der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit, theilweise entleert werden. Gegenwart von Verbindungen einzelner Metalle (Quecksilber) verhindert die Entwicklung von Arsenwasserstoff. Andere Metalle (Wismuth) müssen wenigstens durch den Wasserstoff aus ihren hier vorhandenen Verbindungen reducirt werden, bevor

<sup>1)</sup> Unächttes Porzellan ist nicht statthaft.

Arsenwasserstoff entsteht. Schon vorher habe ich erwähnt, dass wo möglich in der Flüssigkeit keine Salpetersäure, keine salpetrige Säure vorhanden sein darf, und dass Anwesenheit von Chlor und seinen Oxyden, auch die grösserer Mengen von Salzsäure und der Chloride<sup>1)</sup> vermieden werden muss. Auch die schweflige Säure, Sulfurete, Schwefelwasserstoff und endlich besonders einzelne organische Stoffe können von grossem Nachtheil sein. Allerdings hat aber auch Blondlot bewiesen, dass einzelne der letzteren, z. B. Zucker, der Bildung von festem Arsenwasserstoff entgegenwirken. Blondlot räth, falls kleine Mengen von Salpetersäure zugegen wären, ihren Einfluss durch Zusatz von ein paar Tropfen einer Candiszuckerlösung zu paralysiren.

Hat man eine arsenhaltige Flüssigkeit, so erkennt man das oft schon beim Eintragen derselben in die Entwicklungsflasche, da dann meist ein sehr heftiges Aufschäumen eintritt, welches bis zum Uebersteigen der Flüssigkeit sich steigern kann. Wenn man, um das Aufschäumen zu hindern, nur einige Tropfen Alkohol in die Flüssigkeit zu giessen braucht, so will ich doch ein solches Verfahren nicht empfohlen haben. Sehr gute Dienste leistet der von Röllig<sup>2)</sup> vorgeschlagene Gasentwicklungsapparat (Fig. 14 und 15)<sup>3)</sup>, bei dem man aber die Trockenflasche h durch ein Chlorcalciumrohr und die Reductionsröhre k durch die in Fig. 10 abgebildete Röhre ersetzt; das äusserste Ende der letzteren kann mit einer Platinspitze versehen sein. (Vergl. §. 143.) Selbstverständlich ist hier in die Flasche a Zink, Schwefelsäure und die zu untersuchende Flüssigkeit zu bringen.

Die Platinspitze ist allerdings zunächst für die Ermittlung des Phosphors berechnet, ist indessen auch hier empfehlenswerth, da das Arsenwasserstoffgas mit blauweisser Flamme brennt, eine Reaction, die für gewöhnlich nur so lange dauert, als nicht an der Austrittsöffnung des Glases die Temperatur so hoch gestiegen, dass Natron verflüchtigt wird. Auf die charakteristische Färbung der Arsenwasserstoffflamme wurde bereits 1830 von Wackenroder aufmerksam gemacht.

Die Grenze der Empfindlichkeit der Reaction im Marsh'schen

<sup>1)</sup> Ueber die Möglichkeit, dass bei Gegenwart von Salzsäure Zinkchlorid verflüchtigt werde und die daraus entspringenden Nachtheile siehe Wackenroder im Arch. f. Pharm., Bd. 70, p. 14 und Beckurts ib. Jg. 1884, H. 17. Beckurts bezweifelt, dass es sich bei den in Folge stürmischer Entwicklung bei Abwesenheit von Arsen bildenden Anflügen, welche in Berührung mit Luft schnell wieder verschwinden, um Zink handle. Er zeigt, dass man auch Salzsäure im Marsh'schen Apparate statt der Schwefelsäure anwenden kann (10--15procentige Salzsäure) und dass man deshalb auch die nach Fischer u. A. erhaltenen Chlorarsendestillate (§. 339. VII) direct mit Zink zusammenbringen darf. Die Anwendung eines z. Th. mit Kalihydrat gefüllten Trockenapparates, die für solchen Fall früher empfohlen worden ist, fand B. nicht durchaus nothwendig; es ist indessen doch wohl besser, vorläufig noch bei demselben zu bleiben.

<sup>2)</sup> Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 2, p. 34.

<sup>3)</sup> Eine andere Form siehe bei Mitscherlich — dessen „Lehrbuch der Chemie“ und Arch. f. Pharm., Bd. 35, p. 121, ferner Mohr in der Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 5, p. 298. Vergl. ferner Chittenden und Donaldson ib. B. 21, p. 479.

Apparate hat Otto untersuchen lassen. Flüssigkeiten, die nur  $\frac{1}{100}$  Milligramm arseniger Säure im CC. enthielten, lieferten bei Anwendung von 80 bis 100 CC. noch einen vollkommen deutlichen Beschlag. Zwenger (a. a. O.) giebt die Grenze der Wahrnehmbarkeit bei 0,1 Milligramm an.<sup>1)</sup> Es fand sich, dass die Menge der Flüssigkeit, die auf einmal in den Apparat kommt, wesentlich auf die Reichlichkeit der Entwicklung von Arsenwasserstoff Einfluss ausübt (Otto). Die Flüssigkeit, in der Arsen gesucht werden soll, muss in kleinen Mengen, ganz allmählig in den Marsh'schen Apparat gelangen.<sup>2)</sup> (Siehe Anm. zu §. 358, I, 2.) Selmi konnte noch  $\frac{1}{400}$ , Becker noch  $\frac{1}{500}$  Milligramm Arsen nachweisen, Chittenden und Donaldson sogar  $\frac{1}{1000}$ .

Leitet man ein im Marsh'schen Apparate erhaltenes Wasserstoffgas in eine Lösung von Goldchlorid, so wird Gold reducirt, falls Arsenwasserstoff zugegen. Die Reduction erfolgt indessen nur langsam und Arsenwasserstoff entweicht unzersetzt.

Sehr geringe Spuren von Arsen können noch zum Nachweise gelangen, wenn man das aus dem Marsh'schen Apparate tretende Gas gegen ein mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd benetztes Stück schwedischen Filtrirpapiers treten lässt, oder wenn man dasselbe in eine Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd<sup>3)</sup> leitet. Es entsteht in ersterem Falle ein brauner Flecken von reducirtem Silber, in letzterem scheidet sich aus der Flüssigkeit ebenfalls metallisches Silber als schwarzbrauner amorpher Niederschlag ab, während in der Flüssigkeit sich das zu arseniger Säure oxydirte Arsen vorfindet. Filtrirt man das Silber ab und bringt zum Filtrate Ammoniak bis zur neutralen Reaction, so fällt gelbes arsenignsaurer Silber. Dampft man nach dem Filtriren mit wenig  $\text{HNO}_3$  zur Trockne ab, so liefert der event. genau mit Ammon gesättigte Rückstand rothen Niederschlag von Silberarseniat. Rieckher hat bei 30 Minuten langem Durchleiten durch Silberlösung so noch  $\frac{1}{3}$  Milligr. arseniger Säure darthun können. Fällt man nach Durchleiten von Arsenwasserstoff den Ueberschuss

<sup>1)</sup> Andere, hiervon ziemlich differirende Angaben macht z. B. Frank in der Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 5, p. 201.

<sup>2)</sup> Vergl. Otto, „Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie“ und „Ausmittlung der Gifte“.

<sup>3)</sup> Man kann auch salpetersaures Silberoxyd zu diesem Zwecke anwenden. Nach meinen Erfahrungen scheint das schwefelsaure Salz den Vorzug zu verdienen. Reichardt hat 1882 zum Nachweis kleinerer Arsenmengen ein Verfahren empfohlen, welches sich an die früher besprochene Phosphoruntersuchung von Lassaigne-Blondlot anschließt. Er bringt die auf Arsen zu untersuchende Flüssigkeit nach und nach in ein mit Zink und Säure beschicktes Entwicklungsgefäß und lässt das sich entwickelnde Gemenge von Wasserstoff und Arsenhydrür durch 2 Flaschen mit Silberlösung gehen. Nach Beendigung der Entwicklung von Arsenwasserstoff wird die Silberlösung mit Bromwasser versetzt, welches alles Arsen in Arsensäure verwandelt. Letztere wird später als arsensaure Ammoniak-Magnesia gefällt, eventuell gewogen oder in dieser Form zur Anstellung anderer Arsenreactionen verwendet. Fletscher hat zwischen Entwicklungsgefäß und der ersten Flasche mit Silberlösung noch eine Flasche mit Bleizuckerlösung eingeschaltet, um Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff auszuschließen.

vorhandenen Silbersalzes durch Chlorwasserstoffsäure, so behält man, nachdem man das Chlorsilber ebenfalls abfiltrirt hat, die arsenige Säure im Filtrate, die man nun mit Schwefelwasserstoff darthun kann. (Siehe Anm. zu §. 358, I, 2.) Ich glaube, dass, wenn bei Anstellung dieses Versuches keine Veränderung des Silbersalzes erfolgt, überhaupt nicht erwartet werden darf, dass Arsen aufzufinden ist, und ich unterlasse deshalb bei einer Untersuchung auf Arsen niemals das Wasserstoffgasgenuege (namentlich so lange es noch mit atmosphärischer Luft gemengt ist und doch nicht anderweitig ausgenutzt werden kann) der Silberprobe zu unterwerfen. Dagegen ist zu bemerken, dass, wenn auch diese Methode sehr geeignet erscheint, den negativen Beweis zu führen, dass kein Arsen vorhanden, dort, wo Bräunung eintritt, diese nicht ohne Weiteres genügt, als positiver Beweis für die Anwesenheit des Metalles zu dienen. Schwefelwasserstoff wird auch eine Bräunung durch Schwefelsilber veranlassen, auch Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff bringen ähnliche Färbungen hervor.

Poleck (Arch. f. Pharm., Jg. 1884, H. 6) zeigt, dass Schwefelwasserstoff, auf Papier, welches mit conc. Silberlösung (1:1) benetzt ist, geleitet, einen gelbgrünen, dunkel umrandeten Flecken giebt, welcher sauer reagirt und mit Wasser erst langsam schwarz wird. Arsenwasserstoff färbt citronengelb, braunschwarz umrandet. Der Flecken reagirt sauer, wenig Salpetersäure verändert ihn nicht, beim Ueberschichten der Säure mit Ammoniak sieht man gelbes Silberarsenit. Wasser macht den Flecken sogleich schwarz. Phosphorwasserstoff verhält sich dem Arsenwasserstoff ähnlich, Antimonwasserstoff färbt das Silberpapier dunkelbraunroth bis schwarz an der Peripherie der betupften Stelle, während der Spiegel derselben nicht oder nur grau wird, sauer reagirt und durch Ammoniak geschwärzt wird.

Auch in Lösungen von Quecksilberchlorid bewirkt Arsenwasserstoff einen Niederschlag.

An die Methode von Marsh schliesst sich eine von Husson proponirte Modification an, bei welcher das Arsenwasserstoffgenuege über ein in einer Glasröhre befindliches Körnchen erwärmten Jods geleitet wird. Es entsteht ein krystallinischer Anflug von Jodarsen. Antimonwasserstoff verhält sich dabei dem Hydrür des Arsens analog.<sup>1)</sup>

Gatehouse und später Johnson haben empfohlen, den Marsh'schen Versuch derart zu modificiren, dass die Reduction (von arseniger oder Arsensäure) in einer Natronhydrat enthaltenden Lösung durch Aluminium geschieht.

Neben der Methode von Marsh und den mitgetheilten Erweiterungen derselben werden noch folgende für die Ermittlung von Arsen aufgestellte Methoden hie und da benutzt.

<sup>1)</sup> Compt. rend. T. 67, p. 56.

## II. Verfahren von Berzelius mit den von Duflos und Hirsch eingeführten Modificationen.

Das (unreine) Schwefelarsen wird in Ammoniakliquor gelöst, die Lösung fast verdunstet, der noch feuchte Rückstand mit entwässertem kohlen-saurem Natron gemengt (etwa die doppelte Gewichtsmenge), die Mischung zu kleinen Cylindern geformt, die man bei niederer Tempe-

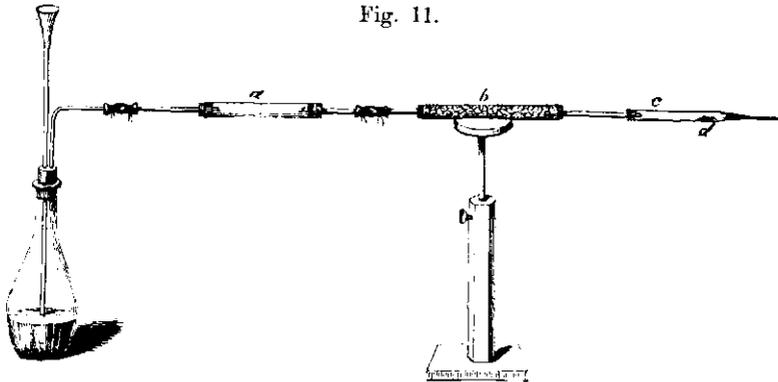


Fig. 11.

ratur möglichst vollkommen austrocknet. Die Cylinder werden später in die Reductionsröhre c des beistehend abgebildeten Apparates (Fig. 12) gebracht und dort der Einwirkung eines Wasserstoffstromes<sup>1)</sup> ausgesetzt. Nachdem man vorher durch vorsichtiges Erwärmen alle Feuchtigkeit aus der Reductionsröhre entfernt hat, erhitzt man später bis zur Rothgluth und erhält an den kälteren Stellen einen Beschlag von Arsen. (Vergl. Fig. 12. — d—e Stelle, an der der Cylinder erhitzt

Fig. 12.



wird, c--h Beschlag.) Eine Erklärung dieses Vorganges ist von H. Rose gegeben.<sup>2)</sup> Auch hiebei wird Arsen in Substanz als Anflug erhalten. Die Methode muss im Vergleich mit der vorigen

<sup>1)</sup> Um sicher zu sein, dass der Wasserstoff rein sei, soll derselbe nach Duflos und Hirsch durch ein Rohr a geleitet werden, in dem sich mit Sublimatlösung getränkte Baumwolle (besser, wie ich glaube, statt letzterer Bimsteinstücke und statt anderer Lösung eine Solution von schwefelsaurem Silberoxyd) befindet. Selbstverständlich muss das Gas durch späteres Durchleiten durch ein Chlorcalciumröhrchen b wieder getrocknet werden. In die zweite Hälfte des letzteren kann man festes Aetzkali bringen. Die Reductionsröhre c fertigt man aus einem Stück einer (arsenfreien) Verbrennungsröhre. Selbstverständlich könnte man zur Entwicklung von Wasserstoff auch eine Modification des in Fig. 14 und 15 abgebildeten Röllig'schen Apparates vorrätzig halten oder dasselbe einem Gasometer entnehmen.

<sup>2)</sup> Poggendorff Annal. Bd. 90, p. 565.

einfacher erscheinen, ist indessen nicht frei von Fehlerquellen. Einmal verflüchtigt sich leicht ein Theil des Arsens mit dem Wasserstoffgase, dann aber giebt das Gemenge beim Erhitzen im Wasserstoffstrom, wie H. Rose (a. a. O.) nachgewiesen, nicht alles Arsen ab und endlich würde sich auch hier Antimon dem Arsen gleich verhalten. Duflos und Hirsch (a. a. O.) haben den Verlust, der aus der nicht eintretenden Verflüchtigung desjenigen Antheiles vom Arsen entsteht, welcher als Schwefelarsen-Schwefelnatrium in der Mischung vorhanden ist, dadurch zu umgehen gesucht, dass sie das Schwefelarsen vorher mit concentrirter Salpetersäure zu Arsensäure oxydirten, diese mit Kali (oder Natron) neutralisirten, den Rückstand mit dem Sechsfachen verkohlten Weinstens mengten und mit Hülfe von Wasser aus dem Gemisch Cylinder formten, die, nachdem sie völlig ausgetrocknet waren, wie oben beschrieben, im Wasserstoffstrom erhitzt wurden.

### III. Verfahren von Fresenius und Babo.<sup>1)</sup>

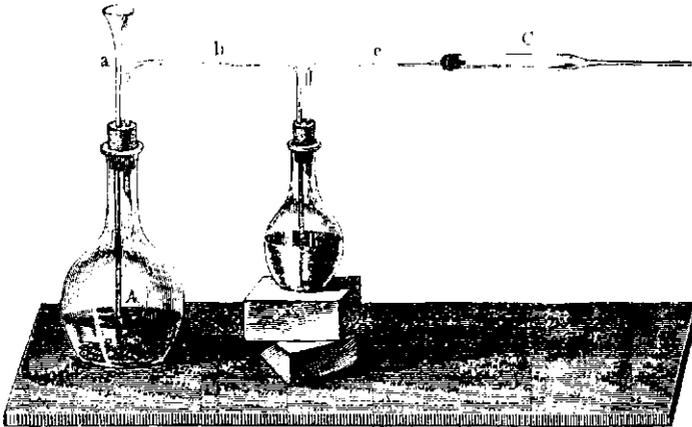
Dasselbe sucht das Arsen aus dem Schwefelarsen abzuscheiden und zwar durch Erhitzen mit einem Gemenge von kohlen-saurem Natron und Cyankalium, bei Abschluss von atmosphärischer Luft. Letzterer wird erreicht durch einen langsamen Strom trockenen Kohlen-säuregases, den man aus Marmor mit Hülfe von Salzsäure entwickelt und über Chlorcalcium oder durch Schwefelsäure trocknet, dann durch die Reductionsröhre leitet. Zu dem Versuche empfehlen die genannten Autoren beistehenden Apparat (Fig. 13). Das vollkommen getrocknete (reine) Schwefelarsen, so wie es durch Schwefelwasserstoff aus der von organischen Verunreinigungen etc. befreiten Lösung präcipitirt ist, wird mit 12 Theilen eines Gemenges von 3 Theilen entwässerten kohlen-sauren Natrons und 1 Theil Cyankalium gemischt und in den Apparat C gebracht. Man schüttet das Gemenge auf einen rinnenförmigen Streifen von Kartenpapier, derselbe wird dann in die Reductionsröhre geschoben, darauf die Röhre um 180° um ihre Achse gedreht und das Papier mit einer Pincette entfernt. Auch hier muss man, bevor man zur Reduction schreitet, durch vorsichtiges Erhitzen mit einer Weingeistlampe das Gemenge und die Reductionsröhre möglichst vollständig von Feuchtigkeit befreien. Die Reductionsröhre wird nicht nur an der Stelle, wo das Gemenge liegt, sondern auch dort, wo die Einschnürung zur Spitze hin beginnt, also durch zwei Lampen, erhitzt. Das Arsen scheidet sich an den kälteren Theilen des Apparates im regulinischen Zustande ab. Nach Rose soll sich ein Theil des Arsens als Schwefelarsen-Schwefelnatrium der Reduction entziehen, und bei Vorhandensein freien Schwefels im Schwefelwasserstoffniederschlage soll gar kein Arsen sich verflüchtigen.<sup>2)</sup> Aus diesem Grunde rieth Otto, das Schwefelarsen vorher nach §. 357 A.

<sup>1)</sup> A. a. O. Vergl. auch Fresenius, „Anleitung zur qual. chem. Anal.“ und namentlich W. Fresenius in der Zeitschr. für anal. Chem., B. 20, p. 522 (1881).

<sup>2)</sup> A. a. O.

zu oxydiren.<sup>1)</sup> Fresenius hat auf diese Weise noch 0,0002 Gramm, W. Fresenius  $\frac{1}{16}$  und  $\frac{1}{100}$  Milligramm arseniger Säure nachweisen können. Im Ganzen erfordert die Ausführung des Versuches etwas mehr Uebung als die des Versuches nach Marsh. Der grösste Vortheil der Methode ist in dem Umstande zu suchen, dass Antimonverbindungen unter diesen Bedingungen keinen Beschlag von Antimon geben (ebensowenig ist Gegenwart von Zinn störend. Rose a. a. O.). Auch das kann als Vorzug der Methode gelten, dass nicht allein die Sulfurete, sondern auch die Oxyde des Arsens, seine Salze etc. (erstere mit den oben erwähnten Beschränkungen) direkt nach ihr verarbeitet werden können. Ueber

Fig. 13.



A Apparat zum Entwickeln der Kohlensäure. B zum Trocknen des Gases mit concentrirter Schwefel-säure. C Reductionsröhre.

eine etwaige Verwechslung des hier erhaltenen Arsenspiegels mit einem Anfluge von Schwefelquecksilber ist zu vergleichen Fresenius, Zeitschr. für anal. Chemie, Jahrg. 3, p. 143. Statt des in Fig. 13 abgebildeten Apparates ist auch der umstehend dargestellte Apparat von Röllig zu diesen und manchen ähnlichen Versuchen empfehlenswerth. Vergl. Fig. 14 u. 15. a. Woulff'sche Flasche mit groben Stücken Marmor zu etwa  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  gefüllt. b. Kochkolben, durch den Korken c auf a befestigt und mit dieser durch die Röhre d communicirend. Durch die ebenfalls in den Korken befestigte, nach oben zu etwas umgebogene Röhre e ist bei c (vergl. Fig. 15) der Luft Austritt aus b gestattet. Die Röhre d ist mit der Absperrung f versehen; sie muss bis dicht auf den Boden von a reichen. Die Säure wird durch die für gewöhnlich verschlossene Trichterröhre l ein-

<sup>1)</sup> Auch W. Fresenius bestätigt, dass Gegenwart von freiem Schwefel schädlich, er bestreitet aber, dass der Versuch mit reinem Schwefelarsen minder empfindlich, als mit der aeq. Menge arseniger Säure ist.

gebracht. Der Verschluss derselben kann durch einen mit einer Kautschukröhre versehenen, etwas conisch verjüngten massiven Glasstab bewirkt werden. Durch den Quetschlahn g wird der Gasstrom regulirt.<sup>1)</sup>

Ueber einige, auf ähnlichen Principien beruhende Erkennungsmethoden des Arsens siehe weiter unten.

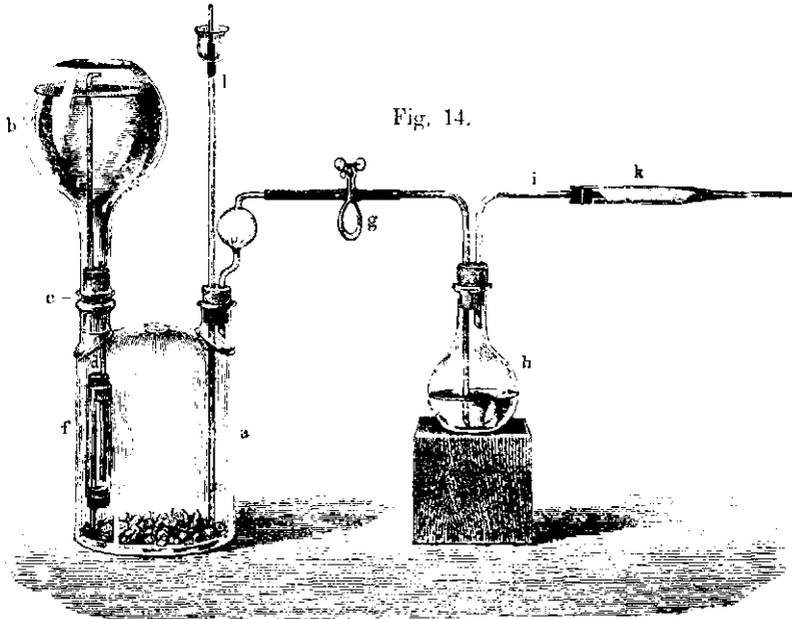


Fig. 14.

Fig. 15.

#### IV. Methode von Zwenger<sup>2)</sup>

schliesst sich an die früher besprochene Abscheidungsmethode von Schneider und Fyfe (§. 339. VII.) an. Das dort erhaltene Destillat wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das entstehende Schwefelarsen abfiltrirt, ausgewaschen, mit concentrirter Salpetersäure übergossen, die Mischung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit salpetersaurem Natron gemengt, das Gemenge zum Schmelzen erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst und aus der Lösung mit Magnesiummischung<sup>3)</sup> und Aetzammoniak arsensaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Letzterer Niederschlag soll mit einem Gemische von 1 Theil Ammoniakflüssigkeit und 3 Theilen Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet, mit etwas



<sup>1)</sup> Vergl. auch Fresenius, „Anleit. zur qual. Analyse“.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1862, p. 38. Auch in der Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. I, p. 394.

<sup>3)</sup> Ueberschuss von Chlorammonium ist zu vermeiden, da der Niederschlag

trockener Kohle und kohlen-saurem Natron<sup>1)</sup>, ferner mit dem 10fachen Gewichte trockenen oxalsauren Natrons gemengt werden. Das ganze Gemisch soll in eine unten zugeschmolzene, 3 Mm. Durchmesser haltende Glasröhre eingetragen werden, in die man vorher 20 Theile getrocknetes oxalsaures Natron gebracht hatte, und die man später nach Oben zu in eine enge Spitze auszieht. Nachdem die Röhrenwände hinreichend gereinigt worden, wird von unten anfangend allmählig bis zu der durch Kohle gefärbten arsenhaltigen Schicht erhitzt. Wenn man bis zu dieser vorgedrungen und sicher sein kann, dass die atmosphärische Luft durch Kohlenoxyd und Kohlensäure deplacirt worden, wird die obere Oeffnung der Röhre zugeschmolzen und nun die arsenführende Schicht selbst erhitzt. Arsen lagert sich oberhalb derselben als compacter schmaler Ring ab. Man begreift, dass diese Methode die Nachteile zu beseitigen strebt, die der Berzelius-Duflos-Hirsch'schen Methode anhaften, dass namentlich auch eine Verwechslung mit Antimon unmöglich wird. Jedenfalls hat aber diese Methode wiederum einen Nachtheil, welcher darin besteht, dass die arsensaure Ammoniak-Magnesia nicht ganz unlöslich ist. Zwenger giebt als Grenze der Wahrnehmbarkeit 0,02 Milligramm an.

#### V. Methode von Reinsch

kann namentlich als Präliminarversuch Interesse beanspruchen. Sie zeigt nach übereinstimmenden Versuchen von Reinsch und Scherer (u. a. O.) sehr kleine Mengen an (selbst noch bei einer Verdünnung von 1:120000 und, wenn man aufkocht, sogar von 1:250000). Sie beruht darauf, dass in salzsaurer Lösung<sup>2)</sup> von arseniger Säure ein hineingebrachtes Kupferblech (nach Taylor Kupferdraht) sich schneller oder langsamer mit einer grauen Haut von einer Kupferlegierung des Arsens überzieht. Arsensäure giebt bei gewisser Concentration der Lösung zwar auch die Reaction, als aber Werther eine Solution mit 0,2—0,36% dieser Säure anwendete, blieb die Reaction aus oder trat doch erst nach langer Zeit und nach abwechselndem Erwärmen und Erkalten ein.<sup>3)</sup> Auch Quecksilber-, Silber- und Kupfersalze würden eine ähnliche Reaction geben und für die Ermittlung ersteren Metalles kann allerdings eine Modification der Methode von grosser Wichtigkeit sein (vergl. Artikel Quecksilber). Dass schweflige Säure eine ähnliche Reaction liefert, hat gleichfalls Reinsch<sup>4)</sup> gezeigt; auch

durch denselben leichter gelöst wird; vergl. Wittstein in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 2, p. 19 und besonders auch Puller *ibid.* Bd. 10, p. 52.

<sup>1)</sup> Erstere, um die arsenhaltige Schicht kenntlich zu machen, letzteres, um mehr Körper zu geben und auch damit sich kohlen-saures Ammoniak bilden könne.

<sup>2)</sup> Die Salzsäure muss nicht nur von Arsen, sondern auch von Zinnchlorid frei sein.

<sup>3)</sup> Journal f. pract. Chem., Bd. 82, p. 286.

<sup>4)</sup> Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 1, p. 220. Ebendort befinden sich auch einige von Fresenius angestellte Controleversuche beschrieben.

selenige Säure könnte zu Täuschungen Anlass bieten.<sup>1)</sup> Ersteres ist sehr wichtig, da Werther vorgeschlagen, wo Arsensäure vorhanden, diese zunächst durch schweflige Säure zu arseniger Säure zu reduciren. Man müsste, wenn man hievon Gebrauch machen wollte, sehr vorsichtig den Ueberschuss des Reductionsmittels fortschaffen. Ueber das Verhalten des Antimons unter gleichen Umständen haben sich Odling und Watson, namentlich auch Scherer<sup>2)</sup> ausgesprochen. Bei Benützung der Methode ist es durchaus rathsam, für Abwesenheit der eben genannten, ähnlich reagirenden Stoffe zu sorgen. Ist einmal die Abwesenheit der schwefligen Säure nicht ganz sicher constatirt, so können im Allgemeinen folgende von Reinsch gegebene Unterschiede des durch Arsen oder schweflige Säure entstandenen Niederschlages verwerthet werden. Der Arsenbeschlag haftet ziemlich fest auf dem Kupfer und färbt nicht ab, der durch schweflige Säure bewirkte Beschlag ist dunkler schwarz und lässt sich durch Reiben mit den Fingern entfernen. Ersterer löst sich beim Schütteln mit Aetzammoniakflüssigkeit in Blättchen ab, letzterer nicht; ersterer Beschlag löst sich in einer kochendheissen Mischung von gleichen Raumtheilen Salzsäure (gewöhnliche Concentration) und Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff, letzterer nicht; ersterer Beschlag verschwindet, wenn das Kupferblech in einem Glasröhrchen (nachdem es getrocknet) erhitzt wird, indem an den kälteren Theilen des Glasröhrchens ein weisser krystallinischer Ring von arseniger Säure abgeschieden wird (nach Lippert aber nur einen Theil des Arsens enthaltend), letzterer lässt sich unter diesen Umständen nicht verflüchtigen.<sup>3)</sup> Ueber den Quecksilberbezug, der unter solchen Umständen das Quecksilber im Metallzustande liefert, siehe §. 395, 2 das Nähere. Antimon soll einen mehr bläulichen Ueberzug auf dem Kupfer geben, der beim Erhitzen kein krystallinisches Sublimat liefert. Der Antimonbeschlag löst sich beim Erwärmen mit Wasser, das durch etwas Kalilauge alkalisch gemacht ist, und dem man durch übermangansaures Kali eine röthliche Farbe gegeben, zu antimonsaurem Kali. Man filtrirt die entfärbte Flüssigkeit vom Manganniederschlage ab und prüft nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff auf Antimon. Ueber den Kadmiumbeschlag siehe §. 457, 8.

Zur Reinsch'schen Arsenprobe kann man jede nicht allzu saure Lösung der arsenigen Säure oder ihrer Salze verwenden, die organischen Substanzen werden besser vorher entfernt, sind aber nicht immer, namentlich wenn grössere Mengen von Arsen vorhanden sind, störend. Ursprünglich liess Reinsch überhaupt nur die zu untersuchenden Gemische mit verdünnter Salzsäure (1:6) ausziehen und den colirten Auszug mit Kupfer zusammenbringen.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., B. 17 (Referate), p. 5.

<sup>2)</sup> Dingler's polyt. Journal, Bd. 145, p. 441.

<sup>3)</sup> Vergl. auch Davies im Druggist's Circular and Chemic. Gaz. 1884 June.

— D. empfiehlt das Kupferblech zuvor durch Aether von anhängendem Fett etc. zu befreien.

VI. Methode Osann's, Gaultier de Claubry's, Bloxam's<sup>1)</sup>  
und Anderer.

Dieselbe beabsichtigt das Arsen auf elektrolytischem Wege abzuscheiden und zwar als Arsenwasserstoff. Ich gebe sie zunächst, wie sie von Bloxam festgestellt worden; ihre Resultate sind nur dann zu verwerthen, wenn man alle einzelnen Materialien, die vorher auf das Untersuchungsobject eingewirkt haben, in passender Weise zuvor mittelst derselben Methode auf ihre Reinheit von Arsen geprüft hat. In ein Uförmiges Rohr, geeignet, um mindestens 30 Grm. Flüssigkeit bequem aufzunehmen, wird verdünnte reine Schwefelsäure und die zu untersuchende Substanz gebracht. Der eine Schenkel des Rohres ist mit einem Korke verschlossen, in welchen (gehörig isolirt) ein als negativer Pol einer fünfzölligen Grove'schen oder gleichstarken anderen galvan. Batterie dienendes Platinstück, ferner ein Trichterrohr und endlich ein Gasleitungsrohr eingesetzt wird. Letzteres ist bestimmt, das entstandene Arsenwasserstoffgas in einen Chlorcalciumapparat zu führen, von wo es in eine Röhre tritt, in welcher es, genau wie beim Marsh'schen Versuche, erhitzt und dadurch zersetzt werden kann. Der andere Schenkel des Urohres ist offen, in denselben reicht der positive Pol der Batterie. Organische Substanzen sollen die Entwicklung des Arsenwasserstoffs nicht hindern, das durch sie bedingte Schäumen soll durch etwas Alkohol verhindert werden. Für grössere Flüssigkeitsmengen empfiehlt Bloxam<sup>2)</sup> eine Glasglocke, durch deren Tubulus neben der Glasröhre zum Fortleiten des Gases ein Platindraht geht, der nach unten ein Platinblech trägt. Die Glocke wird unten mit Pergamentpapier bespannt, sie steht in einem Cylinder mit verdünnter Schwefelsäure, in welchen auch ein Platinblech gebracht wird. Letzteres dient als positiver Pol der Grove'schen Batterie. Man könnte die betreffenden Vorrichtungen an dem Fig. 1 abgebildeten Dialysator anbringen. Als Grenze der Empfindlichkeit werden 0,00076 Gramm, was eher zu hoch als zu niedrig gegriffen ist, angegeben. Grosse Mengen von Salzsäure, auch Quecksilberchlorid hindern; Arsensäure soll vorher zu arseniger Säure reducirt werden (siehe übrigens später). Antimon giebt unter denselben Umständen theilweise Antimonwasserstoff. Sonstige Metalle bleiben in der Flüssigkeit in reducirtem Zustande und können später weiter geprüft werden.

Eine neuere Arbeit von Wolff über diesen Gegenstand findet sich in der Pharm. Centralh., Jg. 1886, N. 49. Verf. erinnert daran, dass, wie schon Olschewski gezeigt hat, auch Arsensäure zerlegt werde, wenn man durch Anwendung möglichst kleiner Electroden (Drahtspiralen) für grosse Dichtigkeit des Stromes Sorge. Besser sei es

<sup>1)</sup> Vergl. resp. Verh. d. Würzburger phys. med. Ges. 1859. — Journal de Chim. et de Phys. 3. série. XVII, p. 125. — Chem. Soc. Q. J. 13, p. 12 u. 338. — Pharm. Journal 2. Ser. II, p. 528 und III, 607. — Jahresberichte für Chem. 1850, p. 602 u. 1860, p. 645; endlich Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem., Bd. 1, p. 483.

<sup>2)</sup> Jahresberichte f. Chem. 1860, p. 645.

allerdings, durch schweflige Säure zuvor zu reduciren. Der von Wolff empfohlene, sehr zweckmässig construirte Apparat findet sich an bezeichneter Stelle pag. 610 abgebildet. W. erhielt von  $\frac{1}{10}$  —  $\frac{1}{50}$  Milligr. noch deutlichen, von  $\frac{1}{100}$  Milligr. arseniger Säure schwachen Arsenanflug.

Ich will endlich an dieser Stelle noch einmal auf die Abscheidung des Arsens durch Dialyse zurückkommen, weil gerade beim Arsen diese Methode vortreffliche Dienste leistet. Graham<sup>1)</sup>, Buchner<sup>2)</sup> und mir<sup>3)</sup> gelang es, die Abscheidung aus dem Mageninhalt und einer grossen Menge anderer Gemische vorzunehmen. Da aber unter den meisten Umständen wohl zugleich andere Stoffe, namentlich organische, mit in die äussere Flüssigkeit übergehen, so wird es doch gerathen sein, diese vor der weiteren Untersuchung auf Arsen zu zerstören.

§. 359. Der Verlauf der bisher unter I—IV und VI besprochenen Versuche liefert uns das Arsen im regulinischen Zustande, ohne aber stets die Möglichkeit auszuschliessen, dass auch ein durch andere Stoffe (Antimon, theilweise auch Quecksilber etc.) entstandener Anflug vorliegen könne. Es bedarf daher zunächst einzelner Reactionen, die dazu dienen können, die Identität des erhaltenen Anfluges mit Arsen darzuthun. Ich will hierbei vorzüglich den Fall ins Auge fassen, dass zur Erzeugung des Anfluges die Methoden I oder VI benutzt worden sind, und dass mehrere Spiegel dargestellt worden. Es wird sich übrigens nicht vermeiden lassen, schon hier die Unterschiede zwischen Arsen und Antimon hervorzuheben.

Die sogenannten Arsenspiegel sollen folgendes Verhalten zeigen:

1) Sie sollen eine graue, in dünnen Schichten braunmetallglänzende zusammenhängende Masse bilden (nicht sammetschwarz sein, wie Antimon, und unter der Loupe nicht als aus einzelnen Kügelchen zusammengesetzt erscheinen, wie meistens Quecksilber). An den Rändern sollen sie nicht geschmolzen erscheinen (wie beim Antimon). Der Arsenbeschlag entsteht endlich in der Regel nur hinter der erhitzten Stelle der Röhre, während der Antimonbeschlag (da sich Antimonwasserstoff leichter zersetzt) sich häufig sowohl vor als hinter der erhitzten Stelle anlagert. Man sieht oft sehr deutlich zwei verschiedene Regionen des Arsenspiegels, eine mehr braune, eine zweite mehr metallglänzende; dieselben entsprechen zwei verschiedenen flüchtigen Modificationen des Arsens.

2) Sie sollen, in einem Strome von Wasserstoff oder anderen indifferenten Gasen erhitzt, sich leicht von einer Stelle zur andern verflüchtigen lassen; bei Zutritt von atmosphärischer Luft erhitzt, aber zu arseniger Säure oxydirt werden. Diese lagert sich an den kältern Theilen der Röhre als farbloser krystallinischer Anflug ab und kann unter der Loupe durch ihr starkes Lichtbrechungsvermögen und an

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 121, p. 63.

<sup>2)</sup> Neues Repertor. d. Pharm., Bd. XII, p. 62.

<sup>3)</sup> A. a. O. Der dialytische Versuch mit einem Theil des unveränderten Objectes ist, wie schon früher gesagt, auch deshalb so wichtig, weil er uns über Vorkommen löslicher Verbindungen des Arsens im Objecte unterrichten kann.

der Tetraëder- oder Octaëderform der einzelnen Krystallchen erkannt werden.<sup>1)</sup>

Man kann zu diesen Versuchen ein und denselben Spiegel benutzen und zwar einen solchen, welcher an der inneren Fläche einer Glasröhre erzielt worden ist. Antimon wird im Wasserstoffstrome viel schwerer verflüchtigt. Bevor dies geschieht, ändert es sich zu kleinen, unter der Loupe erkennbaren glänzenden Kügelchen um; bei Luftzutritt erhitzt, wird es zu **amorphem** Antimonoxyd umgewandelt. Quecksilberanflug wird beim Erhitzen an atmosphärischer Luft nicht oxydirt. Wird eine Spur des Arsenspiegels verflüchtigt, so verbreitet sie den charakteristischen Knoblauchgeruch. Antimon (und Quecksilber) zeigen keinen besonderen Geruch beim Verflüchtigen.

3) Mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron<sup>2)</sup> betupft, verschwindet der Arsenflecken fast momentan, die Flecken von Antimon lösen sich allenfalls von der Platte mechanisch ab, das Antimon wird aber nicht aufgelöst. Ist Arsen und Antimon zugleich vorhanden, so wird ersteres, da es flüchtiger, sich am Rande des Spiegels, das Antimon in der Mitte befinden, ersteres sich lösen, letzteres bleiben.<sup>3)</sup> (Das heisst falls man für diesen Versuch einen auf einer Porzellanplatte hervorgerufenen Spiegel benutzt.)

4) Wird ein Arsenflecken mit wenig Schwefelammoniumlösung betupft, die Stelle vorsichtig<sup>4)</sup> erhitzt, bis die Flüssigkeit eingetrocknet ist, so giebt derselbe einen gelben Rückstand von Schwefelarsen; Antimon giebt einen orange Rückstand von Schwefelantimon (Rose). Das hier entstehende Schwefelarsen ist in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration unlöslich, während das Schwefelantimon von derselben gelöst wird. Leitet man durch eine Röhre, in der sich Arsen oder Antimon befindet, langsam einen schwachen Strom von Schwefelwasserstoff, indem man zugleich kurz hinter der Stelle, wo sich der Flecken befindet, gelinde erwärmt, so wird ebenfalls das Arsen zu gelbem, das Antimon zu orange oder schwarzbraunem Sulfuret (Fresenius, Pettenkofer). Führt man später über die Sulfurete trocknes Chlorwasserstoffgas<sup>5)</sup>, so verflüchtigt sich Antimon als Chlorid, ohne dass man die Stelle weiter zu erwärmen braucht, Schwefelarsen bleibt unverändert.

5) Arsen und Antimon lösen sich, mit einem Tropfen Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. übergossen, beide. Wird die Lösung in der Kälte bereitet, so geht das etwa vorhandene Arsen als arsenige Säure

<sup>1)</sup> Abbildungen derselben vide Helwig „Das Mikroskop in der Toxicologie“. Mainz 1865. Tafel I. Helwig will noch Mengen von  $\frac{1}{100000}$  Gran so erkannt haben. In Canadabalsam zerfliessen die Krystalle nicht. Ueber das Verfahren selbst sind auch ältere Mittheilungen von Guy (Principles of forensic medicine) und Taylor (On Poisons) vorhanden.

<sup>2)</sup> Diese Probe, die zuerst Bischoff bekannt machte, verlangt, dass die Lösung kein freies Chlor enthalte.

<sup>3)</sup> Wackenroder, Arch. f. Pharm., Bd. 70, p. 16.

<sup>4)</sup> Weil Schwefelarsen bei höherer Temperatur flüchtig ist.

<sup>5)</sup> Fresenius, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 43, p. 361.

in Lösung, und diese letztere giebt mit einer Solution von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd, sobald die Flüssigkeit vollkommen neutral geworden. Man kann die neutrale Reaction auch durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak erreichen (vergl. §. 360). Antimon wird unter gleichen Umständen nicht gefällt. Würden dagegen die Lösungen in Salpetersäure mit Schwefelwasserstoff versetzt, so müsste eventuell gelbes Schwefelarsen oder orange Schwefelantimon entstehen. Auch zu diesen Versuchen benutzt man am besten Spiegel, die sich auf einer Porzellanplatte befinden. Man muss sich übrigens hüten, zuviel Salpetersäure anzuwenden. Will man einen Ueberschuss derselben durch Erhitzen verflüchtigen, so geht ein Theil der arsenigen Säure in Arsensäure über, welche letztere mit Silbersolution einen rothbraunen Niederschlag (arsensaures Silberoxyd) liefert.

6) Löst man einen nicht zu schwachen Arsenspiegel unter Zusatz eines Körnchens chlorsauren Kalis in kochender Salzsäure, so darf die erkaltete Lösung auf Zusatz von etwas Weinsäure, Salmiak und Aetzammoniak selbst nach mehreren Stunden keine Trübung zeigen. Dagegen muss die, wenn nöthig, nach Ablauf dieser Zeit filtrirte Flüssigkeit mit Magnesiamixtur einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia liefern, der, nach der Methode Zwenger's untersucht, wieder einen Arsenspiegel giebt. Antimon würde unter diesen Verhältnissen nicht gefällt, könnte aber, wenn gleichzeitig anwesend, aus dem Filtrate des Arsenniederschlages nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff als orange Schwefelantimon präcipitirt werden.

7) Ozon oxydirt den Arsenflecken leicht zu Lackmus röthender Arsensäure, Antimon verschwindet sehr langsam, sein Oxydationsprodukt röthet Lackmus nicht. Man bringt, wenn man diesen von Schönbein empfohlenen Versuch anstellen will, am besten einen auf einer Porzellanplatte befindlichen Spiegel unter eine kleine Glocke, unter der sich zugleich ein Stück feuchten Phosphors befindet. Durch Schwefelwasserstoff werden die Oxydationsprodukte des Arsens gelb, die des Antimons orange gefärbt.

8) Joddämpfe färben nach Lassaigne den Arsenflecken blassgelb, später bräunlich; beim Aussetzen an die Luft und schwachem Erwärmen wird die Stelle farblos. Schwefelwasserstoffwasser auf dieselbe gebracht, giebt gelbes, in Ammoniak lösliches Schwefelarsen. Antimon wird unter Einfluss der Joddämpfe braun, an der Luft orange; mit Schwefelwasserstoff entsteht an der Stelle orange Schwefelantimon, welches von Ammoniak nicht aufgenommen wird.

9) Bromdampf wirkt ähnlich. Die Arsenflecken werden anfangs gelb, die Antimonflecken orange; an der Luft beide farblos. Schwefelwasserstoff wirkt wie auf die Jodide. Sowohl um Jod als um Brom reagiren zu lassen, bringt man den auf Porzellan befindlichen Flecken unter eine kleine Glasglocke (umgestürztes Becherglas etc.), unter der sich zugleich in einem offenen Gefässe das Reagens befindet.

Ueber die Wirkungen des jodsauren Kalis, des chloresauren Kalis und Nitroprussidnatriums sind Slater's Mittheilungen<sup>1)</sup> einzusehen.

Hat man nicht Material genug, um alle hier angegebenen Proben anzustellen, so sind namentlich die in 3, 5 und 6 beschriebenen als besonders wichtig auszuführen.

§. 360. Wenn in einem gerichtlichen Falle durch die angezeigten Untersuchungen die Anwesenheit von Arsen nachgewiesen worden, so handelt es sich zunächst darum, darzuthun, in welcher Form das Arsen in das Untersuchungsobject gelangte. Hier ist nun zunächst die Frage zu erörtern, ob das Gift in löslicher oder unlöslicher Verbindung vorhanden und hier werden namentlich die unter den Vorproben angeführten Schlemm- und Diffusionsversuche Aufschluss gewähren können. Ist das Gift in unlöslicher Form zugegen, dann wird es oft möglich sein, dasselbe abzuschleimen und zu erkennen. Ist es aber im gelösten Zustand anwesend, so wird man wohl in den meisten Fällen darauf verzichten müssen, weitere Aufschlüsse zu gewinnen. Wir wollen im Folgenden einige der häufiger vorkommenden Arsenverbindungen und ihre wichtigeren Eigenschaften vorführen und werden hiebei Gelegenheit haben, noch einzelner Reactionen, die für die Erkennung der einen oder anderen derselben oder des Arsens überhaupt von Werth sind, zu gedenken.

Metallisches Arsen kommt häufig in schalig krystallinischen Massen oder in größeren Metallflittern (spitze Rhomboëder) in den Handel und wird vom Volke gekauft, um zur Herstellung von Fliegengift zu dienen.<sup>2)</sup>

Das Arsen ist sehr spröde, bei 449°—450° wird es, ohne vorher zu schmelzen, zu farblosem, stark nach Knoblauch riechendem Dampf verflüchtigt, wobei man leicht die vorher unter 2 für den Arsenspiegel beschriebenen Erscheinungen beobachten kann.

Es wird an trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, an derselben erhitzt, zu krystallinischer arseniger Säure oxydirt. An feuchter Luft überzieht es sich mit einer schwärzlichen Haut (Suboxyd); angefeuchtet der Luft exponirt, verwandelt es sich theilweise in arsenige Säure. Es ist nur bei Luftzutritt (partiell) in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration löslich, unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure (von etwa 1,3 sp. Gew.) oxydiren zu Arsensäure, ebenso Salzsäure und chloresaures Kali (§. 339, Meth. I). Fette Oele sollen etwas Arsen lösen. Mit salpeter- oder chloresaurem Kali erhitzt, giebt es arsensaures Kali (§. 339, vergl. Meth. XI). Schmelzende Alkalihydrate lösen Arsen, indem arsenigsaures Salz und Arsenmetall entsteht (Arsenleber). Das Arsenmetall (Arsenkalium, Arsenatrium) zerfällt mit Wasser zu Alkalihydrat, festem und gasförmigem Arsenwasserstoff (von Knoblauchgeruch) und Arsen. Actzammoniakflüssigkeit löst das Arsen nicht.

Arsenige Säure findet sich im Handel theilweise in Stücken, bei denen man beim Zerschlagen oft von der Aussenfläche nach dem Innern zu alle drei Modificationen der Verbindung, die krystallinische, porzellanartige und glasige Modification antrifft. Ausserdem wird es nicht selten in Pulverform in den Handel gebracht, in der die Säure theilweise in krystallinischer Modification vorliegt.

<sup>1)</sup> Chem. Gazette 1851, p. 57.

<sup>2)</sup> Grüblich gestoessener Fliegenstein mit lauwarmem Wasser in einer Flasche, die nur zur Hälfte mit dieser Flüssigkeit gefüllt ist, geschüttelt; die abgessene Flüssigkeit mit etwas Zucker und wenig Branntwein versetzt.

Die Säure krystallisirt gewöhnlich regulär in Octaedern von starkem Demantglanz. Sie verdampft bei erhöhter Temperatur, indem sie vorher nicht geschmolzen; ihr Dampf ist farblos und geruchlos. In Wasser ist sie schwer und langsam löslich<sup>1)</sup> (zu sauer reagirender Flüssigkeit); Alkohol nimmt wenig auf. Fett beeinträchtigt die Löslichkeit bedeutend. Diese Umstände und das hohe sp. Gewicht veranlassen es, dass man bei Vergiftungen mit dieser Säure sehr oft aus den zu untersuchenden Substanzen noch das Gift in fester Form abscheiden kann. Ist letzteres der Fall, so wird man bei Beobachtung mit der Loupe oder unter dem Mikroskope an der Krystallform und dem starken Lichtbrechungsvermögen die Identität nachweisen. Leichter löslich ist die arsenige Säure in verdünnten Mineralsäuren (Salzsäure), auch in Weinsäure, und mit Weinstein giebt sie eine leichtlösliche Doppelverbindung.

Salpetersäure, Königswasser, Chlor, Brom, Jod, gemeinschaftlich mit Wasser einwickelnd, verwandeln mehr oder minder leicht in Arsensäure, die Lösung der letzteren giebt mit Magnesiainxur einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammoniak-Magnesia.

Wasserstoff, Kohle, Cyankalium, oxalsäure Salze und andere reducirende Stoffe entziehen der arsenigen Säure bei erhöhter Temperatur Sauerstoff und wandeln sie zu Arsen oder Arsenwasserstoff um. Auch einige Metalle (z. B. Zink, Magnesium) üben diese Wirkung aus.

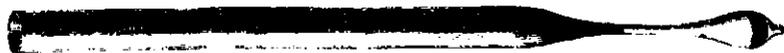
Will man schnell ein vorliegendes Körnchen, welches man für arsenige Säure hält, untersuchen, so bringt man dasselbe in ein kleines, unten in eine Spitze ausgezogenes Glasröhrchen, legt darüber einige Glassplitter (Gasperlen), dann (vorher ausgeglüht) Kohlesplitter, erhitzt zuerst das Glasrohr an der Stelle, wo die Kohle liegt, entfernt von den Wandungen die etwa noch vorhandene Feuchtigkeit und bringt die Stelle, wo die Arsenrobe befindlich, ebenfalls in die Flamme, indem man aber zugleich dafür sorgt, dass die Kohlen-

Fig. 16.



splitter erhitzt werden. Die dampfförmig entweichende arsenige Säure hat die erhitzte Kohlenschicht zu passiren, wird hier zu Arsen reducirt, welches letztere sich an den kälteren Theilen des Apparates als Metallspiegel anlegt. Letzterer Versuch lässt sich auch so modificiren, dass man die zu untersuchende Substanz vorher mit einem trocknen Gemische aus gleichen Theilen von kohlensaurem Natron und Cyankalium (etwa sechsfaches Gewicht) mengt und die Mischung in

Fig. 17.



ein Röhrchen bringt, dann, nachdem man durch vorsichtiges Erwärmen die Feuchtigkeit verjagt hat, das Gemenge schliesslich bis zum Rothglühen erhitzt. Zu letzterem Versuche bedient man sich ebenfalls nur eines, auf der einen Seite zu einer Spitze ausgezogenen Röhrchens, welches Fig. 16 in natürlicher Grösse zeigt. Uebrigens lässt sich zu diesem Zwecke auch das in Fig. 17 abgebildete Reductionsröhrchen benutzen.

<sup>1)</sup> In Betreff der Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Modificationen verweise ich auf Bussy's Abhandlung in *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, Bd. 61, p. 286 und Buchner im *N. Repert. f. Pharm.*, Bd. 22, p. 265 (1873). Glasige Säure soll bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 108 Theilen, porzellanartige, sowie krystallinische in etwa 335 Theilen Wasser löslich sein.

Bramc brachte neuerdings für diesen Versuch Baryumoxyd in Vorschlag. Beim Erhitzen mit demselben entsteht ausser dem Arsenspiegel Baryumpyroarseniat.

In einer mit rauchender Salzsäure bereiteten Lösung wird die arsenige und Arsensäure durch Zinnchlorür schnell reducirt. Es entsteht ein brauner voluminöser Niederschlag. Bettendorff, der diese Reaction sehr empfiehlt, konnte durch dieselbe noch 1 Milligr. in 500000facher und 2 Milligr. in 1000000facher Verdünnung darthun.<sup>1)</sup> Statt Zinnchlorür kann man auch reines Zinn in die Säure bringen. Ebenso scheidet ein Zusatz von unterphosphorigsaurem Salz (ca. 0,5%) das Arsen ab.

Die mit Salzsäure angesäuerten Lösungen der arsenigen Säure geben, mit Schwefelwasserstoff behandelt, einen citronengelben Niederschlag von dreifach Schwefelarsen, der alles vorhandene Arsen enthält. 0,000031 Grm. arsenige Säure wird nach Scherer nach 24stündigem Stehen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit noch gefällt.<sup>2)</sup> Taylor giebt als äusserste Grenze 0,000015 Grm. in der 40000fachen Verdünnung an.<sup>3)</sup> Hat man Material genug, so stellt man einen Theil des Schwefelarsens als Corpus delicti vor. Will man den unreinen in §. 355 beschriebenen Niederschlag in reines Schwefelarsen umwandeln, so oxydirt man denselben mit Bromwasser oder reiner rauchender Salpetersäure, zerstört, wenn nöthig, die organische Substanz durch Erhitzen mit Schwefelsäure, zieht aus dem Rückstande die Arsensäure mit salzsäurehaltigem Wasser aus und fällt aus der filtrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff (vergl. Fresenius a. a. O.). Dieser Niederschlag ist löslich in Lösungen von Schwefelalkalien, Schwefelammonium, frisch gefällt, auch in warmer Lösung von saurem schwefligsaurem Kali (Antimonsulfür und Ziansulfid nicht), ferner in Aetzammoniakflüssigkeit und Alkalilösungen, sowie in den wässrigen Lösungen der kohlensauren Alkalien und des kohlensauren Ammoniak. Aus den Lösungen in Schwefelalkalien, Schwefelammonium, Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak etc. scheidet sich beim Neutralisiren mit einer Säure wieder gelbes Schwefelarsen ab. Schwefelarsen, in Kalilauge gelöst und mit Kupferoxyd gekocht, giebt eine Lösung von arsenigsaurem Kali, die, nachdem man das Schwefelkupfer und überschüssige Kupferoxyd abfiltrirt hat, zu weiteren Versuchen benutzt werden kann. Eine Lösung des Schwefelarsens in Aetzammoniak, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, giebt einen Niederschlag von Schwefelsilber. Alles Arsen wird zu arsenigsaurem Silberoxyd, welches nach dem Filtriren und genauem Neutralisiren des freien Ammoniak mit Salpetersäure als gelber Niederschlag fällt. Salzsäure von gewöhnlicher Concentration löst das Schwefelarsen nicht (Schwefelantimon und Schwefelzinn sind in der Wärme löslich).

Die neutrale Lösung eines arsenigsauren Salzes giebt mit (neutraler) Lösung von salpetersaurem Silberoxyd den, schon mehrmals erwähnten, gelben Niederschlag, der sowohl in Aetzammoniak als in Salpetersäure löslich ist. Die Ammoniaklösung desselben lässt beim Kochen oder längerem Stehen Silber fallen. Scherer sah diese Reaction noch eintreten bei Lösungen, die in 20 CC. 0,0001 Grm. arsenige Säure enthielten (a. a. O.). Taylor will 0,0000078 Grm., in einem Tropfen Wasser gelöst, so noch erkannt haben.

Eine neutrale Lösung des arsenigsauren Salzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, giebt gelbgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd (noch 0,03—0,18 Grm. bei 8640facher Verdünnung — Taylor), der in Säuren, Ammoniak und Kali löslich. Nickeloxydsalze geben ebenfalls einen grünen, Kobaltoxydsalze einen pfirsichblüthrothen Niederschlag. Eine Lösung von arseniger Säure in überschüssigem Kali reducirt beim Kochen Kupferoxydhydrat zu Kupferoxydul. Ueber das Verhalten der arsenigen Säure gegen metallisches Kupfer siehe bei der Methode von Reinsch.

Schwefelsaure Magnesia fällt weiss, Kalkwasser bringt in den Lösungen der arsenigen Säure, die nicht weniger als  $\frac{1}{1000}$  derselben enthalten, einen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. Bd. 5, p. 492. Vergl. auch Nagelvoort im Pharmaceut. Weekblad Jg. 1886, N. 13.

<sup>2)</sup> Fresenius in d. Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 3, p. 209.

<sup>3)</sup> Cfr. „On poisons“, p. 352.

weissen Niederschlag hervor, der in Säuren, auch in überschüssiger arseniger Säure löslich. Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali wird durch arsenige Säure entfärbt; eine Lösung von Chromsäure wird bei Gegenwart von Schwefelsäure zu grüner Chromoxydlösung reducirt. Durch Jod blau gefärbter Stärkekleister wird durch arsenigsaures Natron entfärbt.

Werden trockene arsenige Säure oder ihre Salze, mit essigsaurem Kali oder Natron gemengt und das Gemenge in einem Glasröhrchen erhitzt, so geben sie den höchst charakteristischen Kakodylgeruch.

Von den Salzen der arsenigen Säure sind die der Alkalien, des Ammoniaks in Wasser löslich, diejenigen der Erdalkalien und schweren Metalle meistens schwer löslich, aber in verdünnten Säuren, theilweise auch in Ammoniak löslich. Im Vorhergehenden sind genügend Andeutungen vorhanden, nach denen auch in diesen Salzen das Arsen dargethan werden kann.

Ich will hier nur noch hervorheben, dass alle arsenigsauren Salze vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt Knoblauchgeruch entwickeln.

Hat man einmal bei einer Untersuchung arsenige Säure oder Arsenmetall etc. in Substanz abscheiden können, so muss auch von diesen eine Probe als *Corpus delicti* vorgelegt werden.

Soll eine Tapete untersucht werden, ob sie ihre Farbe dem Schweinfurtergrün oder sonstigen arsenhaltigen Farben verdankt, resp. ob Fixage oder Papier arsenhaltig sind, so genügt es nicht, eine kleine Portion der Farbe abzuschaben, in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und die Lösung direkt in den Marsh'schen Apparat zu bringen. Es ist eine längere Extraction der Tapete mit säurehaltigem Wasser vorzunehmen. Nur bei grossem Arsengehalt und wenn die Probe bereits ein positives Resultat ergiebt, reicht es aus, eine der grünen Stellen mit Salzsäure zu betupfen, ein blankes Kupferblech mehrmals in der Flüssigkeit umzukehren und zu beobachten, ob sich auf dem Kupferbleche der stahlgraue Ueberzug von Arsenkupfer zeigt.

Gleiches gilt von folgender Methode von Pappenheim. Eine der grünen Stellen soll mit Salpetersäure und einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd betupft, nach 3—5 Minuten der Tropfen mit Fliesspapier aufgenommen und das Papier dem Einflusse von Ammoniakdämpfen ausgesetzt werden. Falls Schweinfurtergrün vorhanden, müsste der Flecken anfangs gelb, dann blau werden und es müsste letztere Färbung beim Liegen an gewöhnlicher Luft allmählig wieder der ersteren gelben Platz machen. Es muss die gelbe sowohl als die blaue Färbung beobachtet werden, da nur, wenn sie beide deutlich gesehen worden, mit Bestimmtheit auf das vermuthete Gift geschlossen werden kann.

Hager<sup>1)</sup> hat zur Untersuchung von Tapeten, Zeugen etc. eine Modification der schon erst besprochenen Bettendorff'schen Reaction in Vorschlag gebracht. Der zu prüfende Gegenstand wird 15—20 Minuten lang mit reiner offic. Salzsäure macerirt oder digerirt. Von der resultirenden Lösung bringt man ca. 20 Tropfen in ein weites Reagensglas, fügt etwas Chlornatrium und Zinnchlorür hinzu, so dass ein dünner Brei entsteht, den man mit dem zweifachen Vol. Schwefelsäure und später noch mit reiner Salzsäure mengt. Arsen scheidet sich als dunkelgraubrauner Niederschlag aus.

Nach einer anderen Methode desselben Autors soll der mit Natriumnitrat durchtränkte Stoff verbrannt werden. Die Asche wird mit verd. Kalilauge ausgekocht und filtrirt, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und in einem Kolben mit Chamaeleonlösung bis zur Röthung versetzt. Nachdem dann mehr Schwefelsäure und Zink zugefügt worden, wird der Kolben mit einem Korke verschlossen, in den man je einen Streifen mit Bleizucker und Silbersalpeter durchtränkten Filtrirpapiers gebracht hat. Die Schwärzung des Silberpapiers soll Arsen, Farblosbleiben des Bleipapiers Abwesenheit von Schwefelwasserstoff anzeigen.<sup>2)</sup> Aber auch diese Versuche können gelegentlich ungenügende Resultate ergeben oder missbraucht werden.

<sup>1)</sup> Pharm. Contribl. Jg. 1870, No. 27.

<sup>2)</sup> Ibid. Jg. 1872, p. 145.

Die Hauptsache bei dieser ganzen Frage ist, dass unsere Hilfsmittel des Arsennachweises, richtig gebraucht, sehr scharfe sind und dass gelegentlich die Gefahr, Arsen zu übersehen, geringer ist, wie diejenige, gefundenen Arsen Spuren eine zu grosse Bedeutung beizulegen. Soll die staatliche oder private Tapetencontrole, welche in den meisten Ländern jetzt eingeführt ist, den Nutzen bringen, den man von ihr erwartet, so gilt es, sich — und das geschähe wohl am besten auf dem Wege internationaler Abmachungen — darüber zu einigen, dass Mengen und Methoden genau bestimmt und gleiche Normen gültig werden. Wie empfindlich die neueren Methoden des Arsennachweises sind, geht aus dem früher Besprochenen hervor. Ausdrücklich ist auch schon auf die weite Verbreitung des Arsens in der Natur, auf die vielfachen Verunreinigungen häufig gebrauchter Chemikalien mit Arsen aufmerksam gemacht. Fast kann man fragen „wo kommt in der Natur, in den Erzeugnissen unserer Technik keine Spur Arsens vor?“ Wenn man genügend grosse Mengen in Arbeit nimmt, so wird man in fast jeder Sorte gefärbten Tapetenpapiers, in vielen gefärbten Zeugen solche Spuren von Arsen nachweisen. Man wird sie aber auch in Nahrungsmitteln und tausend Dingen finden, deren Gebrauch wir nicht beanstanden, ja nicht vermeiden können und deren Gebrauch uns bisher auch keinen nachweisbaren Schaden gebracht hat. Vom Tapetenfabrikanten, vom Producenten, von Kleider- und Möbelstoffen etc. zu verlangen, er solle absolut arsenfreie Producte liefern, wäre unbillig, ebenso unbillig wäre es aber, bei vorhandenen Arsengehalt die Waare ungleich zu qualificiren, in einer Stadt, einem Lande dieselbe als zulässig, im Nachbarlande als schädlich zu bezeichnen. Diesem Uebelstande kann, wie schon angedeutet, nur dadurch vorgebeugt werden, dass man sich einigt, überall gleiche Mengen des Objectes zu verarbeiten, dass man den Modus operandi bei der Untersuchung genau vorschreibt und eine allgemein gültige Norm aufstellt, nach der das Resultat der Untersuchung beurtheilt werden kann. Vorschläge zu solchen Bestimmungen hat man in neuerer Zeit mehrfach gemacht.<sup>1)</sup> Wie ich glaube, könnte man etwa folgende Gesichtspunkte hierbei berücksichtigen:

1) Bei Tapeten dürfte es genügen, 100 Quadracentimeter oder Auszüge, welche dieser Tapetenmenge entsprechen, in Arbeit zu nehmen. Die Hauptsache ist hier, dass auf dem untersuchten Stück der Tapete alle Farben, welche im Muster vorkommen, vertreten sind. Da häufig bei Tapeten mit grösserem Muster es unmöglich ist, auf einem Stück der bezeichneten Grösse letzteres zu erreichen, so muss man in solchen Fällen grössere Stücke, etwa 500—1000 Q.-Ctm. abmessen, aus diesen bestimmte Mengen Auszug herstellen und davon dann  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ , d. h. soviel abmessen und weiter verarbeiten, wie 100 Q.-Ctm. entspricht. Bei wollenen oder baumwollenen Zeugen, Gaze etc. wird man wohl gut thun, die zu untersuchende Menge etwas grösser zu nehmen; 200 Q.-Ctm. werden aber auch hier genügen. Es gelten aber auch hier die oben in Bezug auf Muster und Farbe gemachten Bemerkungen.

2) Die Auszüge, mit denen weiter experimentirt werden soll, bereitet man durch Erhitzen des fein zerschnittenen Objectes mit reiner Salpetersäure von 1,4 sp. Gew. in einer Porzellanschale, indem man im Wasserbade die Säure völlig verdunsten lässt (auf 100 Q.-Ctm. Tapete oder 200 Q.-Ctm. Zeug 50 CC.), dann durch Behandlung mit verdünnter reiner Schwefelsäure, wie ich sie früher für den Marsh'schen Versuch empfohlen habe (1:8), in der Wärme, wobei man in einer Kochflasche 2 Stunden lang bei 100° digerirt und auf 100 Q.-Ctm. Tapete oder 200 Q.-Ctm. Zeug 50 CC. der Säuremischung verwendet. Man filtrirt durch ein 10 Ctm. im Durchmesser haltendes (nicht zuvor befeuchtetes) Filter, auf dem man zuletzt den Rückstand mit einem Glasstabe gut auspresst, aber nicht nachwäscht.

<sup>1)</sup> Vergl. „Die schwedischen Normen“ im Chem. Centrbl. Jg. 1881, p. 260 und Jg. 1885, p. 600, Lüttkens in den Landwirthsch. Versuchsstat. B. 26, p. 305 (1882), Fleck im Repert. f. anal. Chem. B. 3, p. 20 (1883), Thoms, Ztschr. f. anal. Chem. Jg. 1883, p. 275 u. Bericht über die Thätigkeit der Versuchs- und Controlstation in Riga 1882. Reichardt im Arch. f. Pharm. Jg. 1883, p. 271. Schmelck im Repert. f. anal. Chem. B. 3, p. 221. Siehe ferner „Denkschrift an den deutschen Reichstag wegen Verwendung giftiger Farben“, excerpt. in Hager's pharm. Centralhalle Jg. 1882, p. 233 u. A.

3) Der so erhaltene Auszug, entsprechend 100 Q.-Ctm. Tapete oder 200 Q.-Ctm. Zeug, wird (auf einmal) in einen mit 10 Grm. reinem Zink und 50 CC. verd. Schwefelsäure (1:8) besetzten Marsh'schen Apparat von 300 CC. Capacität erst dann gegossen, wenn aus diesem bereits alle atm. Luft durch Wasserstoff deplacirt worden. Das sich nun entwickelnde Gas muss durch ein Kali-Chlorcalciumrohr geleitet werden, durch welches bisher Arsenwasserstoff noch nicht geleitet worden (conf. §. 358, 1.). Das Reductionsrohr wird gleich, nachdem der Auszug in den Marsh'schen Apparat gegossen und dessen Inhalt umgeschüttelt worden, vor der ersten Einschnürung mit einem Bunsenbrenner oder einer gleich starken Wärmequelle erhitzt und zwar so, dass genau 10 Minuten lang von dem im Apparat entwickelten Gasen in der Röhre erhitzt werden.

Das Object würde ich je nach dem Ausfall des Versuches qualificiren als stark arsenhaltig, wenn schon nach 3 Minuten langem Durchfließen in der Röhre ein gegen eine Kerzenflamme völlig undurchsichtiger Anflug von Arsen entstanden ist,

arsenhaltig, wenn innerhalb 10 Minuten ein solcher Anflug sich gebildet hat.

hinsichtlich des Arsengehaltes unschädlich, wenn nach 10 Minuten kein deutlich erkennbarer oder doch nur ein leise angedeuteter Arsenspiegel entstanden ist.

Gewiss würde sich, falls man dieses Verfahren für zu umständlich halten sollte, ein Modus der Untersuchung auch auf Anwendung des Schneider-Fischer'schen Verfahrens und der Fällung durch Schwefelwasserstoff oder der Reinsch'schen Methode etc. basiren lassen.<sup>1)</sup>

Arsensäure (Acidum arsenicum, Arsensäure) und ihre Salze<sup>2)</sup> werden nicht ganz so leicht wie die arsenige Säure zu Metall reducirt. Will man von diesem Umstande Gebrauch machen, so ist die Probe im Marsh'schen Apparate, die Berzelius-Duflos-Hirsch'sche, die Fresenius-Babo'sche, die Zwenger'sche Methode und meistens auch die bei der arsenigen Säure beschriebene Reductionsmethode mit Soda und Cyankalium brauchbar. (Bei einigen Salzen der Arsensäure, z. B. dem Eisenoxydsalze, wird kein oder nur ein Theil des Arsens verflüchtigt. Die Kakodylreaction geben auch diese.) Arsensäure ist im Wasser leicht löslich; ihre Lösung schmeckt und reagirt sauer.<sup>3)</sup> Alkohol löst wenig, ebenso Fett.

Schwefelwasserstoff trübt auch die angesäuerte Lösung erst allmählig, schneller beim Erwärmen (60—70°), fällt aber, wenn die Flüssigkeit mit demselben gesättigt worden, später vollständig. Der hier entstehende Niederschlag ist hellgelb, er enthält freien Schwefel und fünf- und dreifach Schwefelarsen.<sup>4)</sup>

Ueber die wesentlichen Punkte, die hier zu bemerken wären, ist schon früher ausführlich berichtet, ebenso über die Vorsichtsmaassregeln, die einzuhalten sind, wenn man vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs die Arsensäure mittelst schwefliger Säure etc. zu reduciren beabsichtigt. Das Löslichkeits-Verhalten des in Lösungen der Arsensäure entstehenden Schwefelniederschlags gleicht im Allgemeinen demjenigen des dreifach Schwefelarsens. Die vorher beschriebene Silberreaction liefert bei Lösungen von Arsensäure rothbraunes arsensaures Silberoxyd, welches in Ammoniakflüssigkeit, ebenso in Salpetersäure etwas weniger leicht löslich als das arsenige Silberoxyd ist.

Aus den Lösungen von Arsensäure fallen ferner schwefelsaures Kupferoxyd blaues arsensaures Kupferoxyd, Uranacetat gelben, in Essigsäure schwer löslichen Niederschlag, Eisenchlorid weisses oder gelbweisses arsensaures Eisenoxyd,

<sup>1)</sup> Erst nachdem bereits diese Auflage der Druckerei übergeben war, erhielt ich Einsicht in das Deutsche R.-Ges. vom 10. April 1888 betr. Untersuchung von Nahrungsmitteln, Geopflanzen etc. auf Arsen und Zinn.

<sup>2)</sup> Ueber sanitätspolizeiliche Maassregeln der preussischen Regierung, um Nachtheilen des Publikums und der Arbeiter solcher Fabriken vorzubeugen, in denen Arsensäure zur Fabrikation von Anilinfarben benutzt wird, siehe Berliner klin. Wochenschr. 1865, No. 35, p. 363.

<sup>3)</sup> Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 1, p. 483 u. a. a. O.

<sup>4)</sup> Vergl. hierüber H. Rose's Mittheilung in Poggenдорff's Annal. d. Phys., Bd. 107, p. 186, sowie Fuchs in Fresenius Zeitschr. für anal. Chem., Jahrg. 1, p. 189. Die Beobachtung ist übrigens bereits früher von Wackenroder und auch von Ludwig (Arch. f. Pharm., Bd. 37, p. 32) gemacht worden.

Magnesiainxur einen krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammoniak-Magnesia. Kalkwasser, Chlorcalcium, auch salpetersaurer Baryt und Chlorbaryum fällen weisse Niederschläge, die in Säure löslich sind.

Von den arsensauren Salzen sind namentlich die der Alkalien und des Ammoniaks löslich. Sie sind den entsprechenden Phosphorsäuresalzen isomorph, unterscheiden sich von denselben aber dadurch, dass sie auf Kohle vor dem Löthrohre Knoblauchgeruch geben. Der Gehalt der Smalte an Arsensäure ist nicht im Stande, letztere Substanz als Gift erscheinen zu lassen, da die Verbindung, in der die Säure dort vorhanden, in Wasser völlig, in Säuren fast unlöslich ist.

Arsenbisulfid ist roth oder rothbraun von Farbe und giebt ein rothes Pulver, welches früher in der Malerei angewendet wurde. Es hat ein spec. Gew. = 3,54, ist amorph oder krystallinisch (schiefe rhombische Prismen). In Wasser ist es unlöslich, löslich in Alkalilauge. Letztere Lösung wird mit Nitroprussidnatrium violettblau. Concentrirte Salpetersäure, ebenso Salzsäure und chloresaurer Kali oxydiren es zu Arsensäure. Mit Salpeter geschmolzen, giebt es arsensaures Kali. Mit einem Gemische von Cyankalium und Soda erhitzt, wird es wie arsenige Säure reducirt, indem ein Arsenspiegel entsteht, zugleich aber ein Theil des Arsens sich der Beobachtung entzieht.

Arsentrisulfid ist goldgelb bis citronengelb, krystallinisch (schiefe rhombische Prismen), schmilzt, erhitzt, zu rubinrother Flüssigkeit und ist flüchtig. Gegen lösende, oxydierende und reducierende Substanzen verhält es sich wie die vorige Verbindung. Ueber die sonstigen Eigenschaften und die Erkennung dieser Substanz ist bereits in dem Voraufgegangenen alles Nothwendige gesagt. Will man sie als Arsenverbindung constatiren, so ist auch hier die Probe mit Cyankalium und Soda zu empfehlen. Sowohl das in den Arsenhütten künstlich dargestellte Realgar, wie das in ihnen fabricirte Rauschgelb, enthalten stets arsenige Säure. Sollte sich in einer Leiche Schwefelarsen finden, so ist zu untersuchen, ob dasselbe nicht während des Faulens aus anderen Arsenverbindungen hervorgegangen. Häufig wird man das so entstandene Sulfuret fest anliegend an den Wandungen des Magens und Darmes antreffen, während das als solches aufgenommenen Schwefelarsen gleichmässig im Inhalte dieser Organe vertheilt ist. Schon 2 Tage nach dem Tode in Folge Genusses von arseniger Säure fand von Hofmann im Caecum und Colon ascendens gelbe Flecken von Schwefelarsen.

§. 361. Die quantitative Bestimmung des Arsens wird für die hier vorliegenden Zwecke entweder nach der Methode von Levöl, oder mittelst Fällung als Arsensulfür bewerkstelligt. Erstere, welche das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia giebt, ist überall dort anwendbar, wo man vorher dasselbe in Arsensäure übergeführt hat, z. B. durch Behandlung mit chloresaurem Kali und Salzsäure, mit Brom etc. Man zersetzt die zu untersuchende Flüssigkeit mit Ammoniak, bis sie alkalisch geworden und fügt dann, nachdem man sich überzeugt, dass Ammoniak an und für sich keinen Niederschlag hervorbringt, Magnesiainxur zu. Da die, für gewöhnlich bei gerichtlichen chemischen Untersuchungen von Körpertheilen vorhandene Phosphorsäure, ebenso Eisenoxyd, Thonerde u. s. w., auch mit in den Niederschlag übergehen würden, so ist es nothwendig, bei solchen Untersuchungen zuerst Arsen durch Fällung mit Schwefelwasserstoff von den genannten Stoffen zu trennen. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt und mit den oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln ausgewaschen, dann wieder mittelst chloresauren Kali und Salzsäure, oder mittelst concentrirtester Salpetersäure, oder durch Behandeln mit Brom oder Chlor, nachdem in Kalilauge gelöst worden, zu Arsensäure oxydirt. Die Fällung der letzteren zu arsensaurem Ammoniak-

Magnesia kann bei Gegenwart von salpetersauren und chlorsauren Salzen geschehen; es ist also ein vorübergehendes Eindampfen mit Schwefelsäure hier überflüssig. Sicher muss man aber sein, dass keine arsenige Säure mehr vorhanden, da diese durch neutrale Magnesiälösungen ebenfalls präcipitirt wird. Der Niederschlag von arsensaurem Ammoniak-Magnesia ist nach 12stündigem Stehen auf einem, vorher bei 110° ausgetrockneten und dann tarirten Filter abzufiltriren und mit einem Gemische von 3 Theilen Wasser und 1 Theil officineller Ammoniakflüssigkeit so lange auszuwaschen, bis das mit Salpetersäure neutralisirte Filtrat, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, keinen Niederschlag mehr giebt. Da die arsensaure Ammoniak-Magnesia etwas löslich, so ist ein unnöthig langes Auswaschen zu vermeiden und das ursprüngliche Volum der Flüssigkeit möglichst gering einzurichten. (Vergl. auch §. 358 IV.) Der Niederschlag ist auf dem Filter bei 100° zu trocknen und dann zu wägen. Er enthält 60,53% Arsensäure = 39,477 Arsen.<sup>1)</sup> Noch besser ist es, den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter zu entfernen und im Porzellantiegel schwacher Rothgluth auszusetzen, wobei ein Rückstand mit 48,387% Arsen bleibt. Um den Verlust auszugleichen, welcher wegen der Löslichkeit des Niederschlages in der Flüssigkeit, aus der er gefällt worden, unvermeidlich ist, empfiehlt Fresenius<sup>2)</sup> für je 16 CC. Filtrat (nicht Waschwasser, da dies nicht als eine gesättigte Lösung angesehen werden kann) 1 Milligramm arsensaure Ammoniak-Magnesia der durch Wägung gefundenen hinzuzurechnen.

Die zweite der oben genannten Bestimmungsmethoden verlangt Abwesenheit derjenigen Metalle, welche wie das Arsen aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, sowie Abwesenheit solcher leicht reducirbarer Stoffe, die (wie Salpetersäure, Chlorsäure, Chromsäure, Eisenoxyd etc.) Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zerlegen. Letztere Stoffe liessen sich, soweit sie flüchtig, durch Erhitzen mit Schwefelsäure entfernen, theilweise auch mittelst schwefliger Säure reduciren und damit unschädlich machen; erstere kann man absondern, indem man zunächst mit Schwefelwasserstoff füllt, dann das Schwefelarsen durch Ammoniak auszieht oder besser die in §. 360 besprochene Reinigung vornimmt. Direkt brauchbar ist die Methode, wenn man Arsen als arsenige Säure oder deren Salze in Lösung hat.

Durch die mit Salzsäure versetzte Lösung wird ein Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases geleitet, bis sie damit gesättigt ist, dann durch die Flüssigkeit so lange gewaschene Kohlensäure ge-

<sup>1)</sup> Vergl. ferner über diesen Gegenstand H. Rose's Mittheilungen in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 1, p. 418, Wittstein ebend., Jahrg. 2, p. 19 und namentlich die schöne Arbeit Fuller's in der Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 10, p. 41.

<sup>2)</sup> Anleitung zur quantitat. Analyse. Fünfte Aufl. — Braunschweig — Vieweg. — Ausserdem wäre über diesen Gegenstand noch einzusehen Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chemie, Jahrg. 3, p. 206. Jahrg. 7, p. 195 und Fuller a. a. O.

trieben, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff wiederum abgegeben worden. Der Niederschlag wird sogleich auf einem vorher getrockneten und tarirten Filter abfiltrirt, mit etwas, Schwefelwasserstoff haltendem, Wasser, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen und dann bei 100° getrocknet. Mechanisch beigemengter Schwefel lässt sich durch Schwefelkohlenstoff aus dem Niederschlag ausziehen, nachdem man vorher das Wasser durch Auswaschen mit absolutem Alkohol deplacirt hat. 100 Theile des getrockneten Niederschlages enthalten 60,98 Theile Arsen. (Siehe ferner Anm. zu §. 358. I. 2.)

#### Antimon.

§. 362. Wenn das Antimon und seine Verbindungen auch wohl allerdings in seltenen Fällen in der Absicht, eine Vergiftung hervorzurufen, angewendet werden, so sind die Antimonialia doch schon wegen ihrer Benutzung als Arzneimittel beachtenswerth. Durch unvorsichtigen Gebrauch derartiger Medicamente sind öfter zufällige Vergiftungen herbeigeführt. Von besonderem Interesse sind endlich noch ein Theil der Antimonialia wegen ihrer Benutzung als Brechmittel bei vermutheter Vergiftung. Da, wie schon aus dem Vorhergehenden theilweise ersichtlich wird, die Reactionen des Antimons mit denen des Arsens vielfach übereinstimmen, so ist auch von diesem Gesichtspunkte aus das Antimon für den Gerichtschemiker von grosser Bedeutung. Wir haben uns ausser mit den Erkennungsmerkmalen des Antimons auch in diesem Abschnitte noch mehrfach mit der Besprechung von Methoden zu beschäftigen, mittelst derer das Arsen von Antimon getrennt und beide neben einander sicher constatirt werden können. Ich sehe überhaupt diesen und den vorigen Abschnitt als zusammengehörig und einer den andern ergänzend an.

§. 363. Unter den Antimonpräparaten, die für unsere Aufgaben besonders beachtenswerth sind, sind der Brechweinstein und die aus ihm angefertigten pharm. Präparate (Vinum, Unguentum und Emplastrum stibiatum etc.) zu nennen, ausserdem sind beachtenswerth Schwefelantimon<sup>1)</sup>, Kermes minerale, Antimonseife, Antimonoxyd und die dieses haltende Gemenge, endlich das Antimonchlorid, dessen Lösung in Salzsäure in der Thierarznei und zu technischen Zwecken gebraucht wird. Als normaler Körperbestandtheil ist Antimon bisher nicht erkannt worden.

§. 364. Unter den Wirkungen der Antimonpräparate, soweit sie überhaupt sicher im Körper resorbirt werden, steht die ekel- und brecherregende obenan, minder wichtig für die uns vorliegenden Aufgaben sind die abführende und schweisstreibende Eigenschaft und

<sup>1)</sup> Kautschuk mit Goldschwefel. Von Schwefelantimon kommt im Handel häufig eine durch Ausschmelzen gewonnene Sorte vor, welche grössere oder geringere Mengen von Schwefelarsen enthält. Ueberhaupt wird bei vielen Antimonpräparaten ein Gehalt an Arsen angetroffen.

die durch sie vermehrte Schleimabsonderung.<sup>1)</sup> Beim Antimonchloride kommt die corrodirende Wirkung in Betracht, die einigermassen mit derjenigen starker Mineralsäuren zusammenfällt. Von Veränderungen, die bei Anwendung namentlich grösserer Mengen von Antimonpräparaten am Körper beobachtet werden, verdienen hier die Pusteln genannt zu werden, die nach äusserlicher Application, mitunter auch bei innerlicher Anwendung eintreten.<sup>2)</sup>

Bei Vergiftungen mit Antimonpräparaten beobachtet man oft Entzündungen und Geschwüre des Magens (Oesophagus, diffuse Röthung der portio cardiaca) und Darmes (Ileum), welche nach Soleweitschyk von Blutaustritt in und auf der Darmschleimhaut herrühren. Antimon ruft nach ihm starke Erniedrigung des Blutdrucks durch Erweiterung der Gefässe hervor, wie solche auch beim Arsen und Platin beobachtet werden. Die Hyperämie und Hepatisation der Lungen, von der Magendie spricht, fand Ackermann nicht bestätigt. Saikowsky hat seine beim Arsen citirten Versuche auch auf Antimon ausgedehnt. Beim Verfüttern von täglich  $\frac{1}{2}$ —1 Gramm Antimonsäure traten im Verlaufe von 14—19 Tagen ähnliche Fettablagerungen in der Leber (selten in Nieren und Herz) auf, als bei den Versuchen mit Arsen, aber geringere Gewichtszunahmen. Bei Benutzung von 0,05—0,1 Grm. Stibium chloratum war nach 4—5 Tagen die Intensität der Fettmetamorphose weit bedeutender.<sup>3)</sup>

§. 365. Die Form, in der die Antimonpräparate resorbirt werden, ist unbekannt; bei einzelnen überhaupt noch fraglich, ob sie zur Resorption kommen. Die löslichen Verbindungen des Antimons treten wie die des Arsens, wenn innerlich genommen, bald in den Harn über, so dass auch bei Antimonvergiftungen dieses Excret eine besondere Beachtung verdient; indessen erfolgt die vollständige Abscheidung auch hier ziemlich langsam.<sup>4)</sup> In der Leber (und Lunge) kann man bei innerlicher Anwendung von Antimonpräparaten nach Jaillard einen Theil des Antimons zu finden hoffen, ebenso im Blute. Von besonderer Wichtigkeit für die gerichtliche Untersuchung auf Antimon sind der Darmtractus und, wenn Brechen erfolgte, die ausgebrochenen Massen.

§. 366. Sehr grosse Schwierigkeit hat es für den Chemiker, Anhaltspunkte für die Beantwortung der Frage zu schaffen, unter

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Biologie, Bd. 4, p. 40. Vergl. auch Buchheim und Eisenmenger a. a. O. und Radziejewski, Arch. f. Anat. u. Phys. Jg. 1871, p. 472. Hermann, „Lehrb. d. Toxicol.“, Ackermann im Arch. f. pathol. Anatom., B. 25 (1863). Lewin ib. B. 74 (1878), Soleweitschyk im Arch. f. exper. Pathol. und Pharmacol., B. 13, p. 438 (1880). Tödliche Vergiftung eines Menschen beschrieb Ranke in den Friedreich'schen Blättern f. ger. Med. Jg. 30, p. 241.

<sup>2)</sup> Ueber das Vorkommen von Eczemen nach Gebrauch von Kleidungsstücken, welche mit antimonhaltigen Farben tingirt sind, siehe Kuiser im Report. f. anal. Chem. Jg. 3, No. 8.

<sup>3)</sup> A. a. O. und Centralblatt f. med. Wissensch., No. 23. 1865.

<sup>4)</sup> Vergl. Millon's und Laveran's Mitth. in der Comptes rendues. 21, p. 637. Ferner Bellini, dessen Publication in „Lo Sperimentale“ ich nur aus einem Referat des Jahresber. für Pharmacie, Bd. 2 (1868), p. 453 kenne.

welchen Umständen das Antimon, welches er bei einer gerichtlichen Untersuchung nachweisen konnte, in das Object gelangte, ob zufällig, ob als Medicament, oder in der Absicht eines Giftmordes; ebenso ob die Dosis, die in einen Körper gelangte, als tödtlich oder nicht tödtlich anzusehen ist.<sup>1)</sup> Hat es auch hier allerdings keine grosse Schwierigkeit zu ermitteln, wie viel Antimon noch vorhanden ist, so ist es doch oft nicht möglich festzustellen, wie viel ursprünglich vorhanden war, besonders dort, wo nicht alles Erbrochene und alle Excrete vorsichtig gesammelt und später analysirt werden konnten.

§. 367. Auch das Antimon wird noch jahrelang in einer Leiche nachweisbar bleiben. Ein zufälliges Hineingelangen desselben in die Leichenreste ist weniger als beim Arsen zu befürchten.

§. 368. Hinsichtlich der Abscheidung des Antimons aus organischen Gemengen ist dem bereits Mitgetheilten wenig Neues hinzuzufügen. Auch hier ist namentlich die Zerstörung mit chloresaurem Kali zu empfehlen. Für dieselbe gelten die Vorsichtsmaassregeln, die schon §. 339 I. angedeutet worden. Da die Lösung von Antimonchlorid beim Verdünnen mit Wasser bei Mangel an freier Säure leicht basisches Chlorid als weissen Niederschlag fallen lässt, so ist einem etwa dadurch zu erwartenden Verluste möglichst vorzubeugen. Das basische Chlorid löst sich in Weinsäurelösung.

§. 369. Für die Lösungen des Antimons ist beachtenswerth, dass aus ihnen Schwefelmetall weit leichter durch Schwefelwasserstoff präcipitirt wird, als aus den Lösungen der Arsensäure. Man darf sich aber durch das oben bezeichnete Verhalten des Antimonchlorides gegen Wasser nicht verleiten lassen, den Schwefelwasserstoff in zu saure Lösung zu bringen, weil dann die Fällung unvollständig bleibt. Das gefällte Schwefelantimon ist orange, es ist in Aetzammoniakflüssigkeit und Lösungen von saurem schwefligsaurem Natron fast unlöslich, in Schwefelalkalilösungen und Schwefelammonium löst es sich wie Schwefelarsen, in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration löst es sich beim Erwärmen leicht. Von Brom wird es leicht zersetzt, so dass bei darauf folgender Behandlung mit weinsäurehaltigem Wasser alles Antimon in Lösung geht. Wird Schwefelantimon oder eine andere Antimonverbindung mit Salpetersäure erhitzt, so bleibt ein grösserer Theil des Antimons als Antimonoxyd (antimonsaures Antimonoxyd) ungelöst zurück. Mit der hinreichenden Menge von salpetersaurem Alkalisalz oder einem Gemenge von salpetersaurem und kohlensaurem Salz verpufft, werden das Antimon und seine Verbindungen in antimonsaures Salz verwandelt. Ist die Verpuffung mit Kalisalzen vorgenommen, so entsteht lösliches antimon-

<sup>1)</sup> So muss ich z. B. sagen, dass der in England vorgekommene Process Prichard, bei dem angebliche Vergiftung mit Brechweinstein zur Verhandlung kam, wie der Thatbestand mir vorgelegen (allerdings nur in einem Excerpt der Wiener med. Wochenschr. 1865, p. 1072 und 1105), manche Angriffspunkte darbietet.

saures Kali, hat man dazu Natronsalz genommen, so bildet sich schwer lösliches antimonsaures Natron. Arsen giebt unter letzteren Umständen leicht lösliches Natronsalz. Will man bei einer gerichtlichen chemischen Untersuchung, bei der man Arsen neben Antimon vermuthet, jeden dieser Stoffe gesondert nachweisen, so kann man den zuerst erhaltenen Schwefelwasserstoffniederschlag mit Ammoniumcarbonat behandeln, das in diesem Gelöste (Arsensulfid) vom Ungelösten (Antimonsulfid) durch Filtration trennen, die Lösung des Arsensulfides zur Trockne bringen und, wie früher gezeigt, mittelst salpetersaurem Natron verpuffen. Der Verpuffungsrückstand wird in warmem Wasser gelöst. Derjenige Theil von dem Verpuffungsrückstande, welcher hiebei ungelöst bleibt, kann später zu der Probe, in der Antimon vermuthet wird, genommen werden. Das im kohlelsauren Ammoniak unlösliche Schwefelantimon wird ebenfalls mit salpetersaurem Natron oxydirt, das Oxydationsprodukt mit warmem Wasser ausgezogen. Das in Wasser schwer lösliche antimonsaure Natron kann später in Schwefelsäure gelöst und im Apparate von Marsh wie arsenhaltige Stoffe geprüft werden, oder es kann, mit Cyankalium gemengt, durch Glühen im Porzellantiegel zu Metall reducirt werden, wobei indessen kleine Mengen von Antimon durch Verdunstung verloren gehen. Das reducirte Antimon kann durch Wasser von den beigemengten Stoffen getrennt und weiter untersucht werden.

§. 370. Was das Verhalten des Antimons im Marsh'schen Apparate betrifft, so gleicht dasselbe nach Thompson<sup>1)</sup>, Pfaff<sup>2)</sup> und Anderen<sup>3)</sup> dem des Arsens. Auch das Antimon giebt unter gleichen Umständen wie das Arsen einen gasförmigen Antimonwasserstoff, der unter ähnlichen Umständen wie der gasförmige Arsenwasserstoff zerlegt wird und einen Anflug von Antimon liefert. Angezündet, verbrennt dieser Antimonwasserstoff mit grünlich weisser Flamme zu Antimonoxyd und Wasser. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Arsen- und Antimonwasserstoff besteht darin, dass ersterer intensiven Knoblauchgeruch besitzt, letzterer geruchlos ist. Auch das Verhalten dieser beiden Verbindungen gegen Silberlösungen bietet Verschiedenheiten. Während Arsenwasserstoff Silber reducirt und sein Arsen in gelöst bleibende arsenige Säure umgewandelt wird, giebt Antimonwasserstoff einen braunen Niederschlag (vergl. §. 358 I.) und in der Flüssigkeit findet sich kein Antimon.<sup>4)</sup> Aus diesem Niederschlage kann man das Antimon durch Weinsäure in Lösung bringen.

<sup>1)</sup> Journal f. prakt. Chem., Bd. 11, p. 369.

<sup>2)</sup> Poggendorff's Annal. f. Phys., Bd. 40, p. 339.

<sup>3)</sup> Vergl. Simon in Poggendorff's Annal. f. Phys., Bd. 42, p. 369, ferner Vogel, Journal f. prakt. Chem., Bd. 13, p. 57, Buchner in dessen Repertor. f. Pharm., Bd. 63, p. 250, Meissner und Hankel im Journal f. prakt. Chem., Bd. 25, p. 243.

<sup>4)</sup> Vergl. hierüber auch Hofmann in Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 115, p. 287, wo der Nachweis geliefert wird, dass diese Methode selbst zur quantitativen Bestimmung beider geeignet ist.

Ueber die Unterschiede des Arsen- und Antimonspiegels ist bei Gelegenheit des Arsens bereits das Nöthige mitgetheilt worden, so dass auf das dort Gesagte verwiesen werden kann (§. 359).

Ganz unstatthaft ist es, das Gasgemisch des Marsh'schen Apparates, in dem Antimon nachgewiesen werden soll, über Kali zu leiten. Festes Aetzkali zersetzt Antimonwasserstoff vollständig, während Arsenwasserstoff unzersetzt bleibt. Man kann diesen Umstand benutzen, um Arsenwasserstoff neben Antimonwasserstoff zu constatiren. Leitet man Antimonwasserstoff durch ein hinreichend langes Rohr mit linsengrossen Kalistücken, so wird aller Antimonwasserstoff zersetzt; die Kalistücke nehmen eine dunkel metallglänzende Oberfläche an. Gleichzeitig vorhandener Arsenwasserstoff geht unabsorbirt durch und liefert später in der glühenden Glasröhre den ihm zukommenden Beschlag.

Antimonwasserstoff ist überhaupt weit mehr zur Zersetzung geneigt, als Arsenwasserstoff und es liefert deshalb der Marsh'sche Apparat das Antimon nicht so vollständig, als das Arsen.<sup>1)</sup> Goldchlorid wird von Antimonwasserstoff schneller als von Arsenwasserstoff reducirt; auch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, ebenso Kalilauge.<sup>2)</sup>

§. 371. Von Reactionen des Antimons sind noch folgende hervorzuheben. Man bereitet, um sie anzustellen, am besten eine Lösung von reducirtem Antimon in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und entfernt später durch vorsichtiges Erwärmen die Salpetersäure wieder. Wenn man direct das Schwefelantimon in Salzsäure gelöst hat, so muss so lange erhitzt werden, bis aller Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden.

1) Zunächst ist noch einmal an die orange Farbe des durch Schwefelwasserstoff aus den sauren Lösungen des Antimons und seiner Verbindungen gefällten Schwefelantimons zu erinnern. Mag dasselbe aus Lösungen dargestellt sein, welche Antimonoxyd oder solchen, die Antimonsäure enthielten, es wird dieser Niederschlag als dreifach Schwefelantimon betrachtet werden können, dem aber in letzterem Falle freier Schwefel und — falls bei Gegenwart von Weinsäure gefällt wurde — etwas Supersulfid beigemengt sind. Auch bei der Fällung des Schwefelantimons ist es rathsam, Gegenwart von Salpetersäure, Chlorsäure und anderen oxydirenden Stoffen zu vermeiden. Die Löslichkeitsverhältnisse des Schwefelantimons, soweit sie hier von Wichtigkeit sind, wurden bereits früher besprochen. Hier will ich noch besonders darauf hinweisen, dass beim Erhitzen von Schwefelantimon oder dessen, durch Einwirkung warmer Salpetersäure gewonnenen, Oxydationsprodukten mit Cyankalium (vide Arsen §. 360) sowohl an der Luft wie im Strome von Kohlensäure (§. 358 Fresenius-

<sup>1)</sup> Der schwarze antimonhaltige Absatz, welcher sich im Apparate von Marsh aus der Flüssigkeit abscheidet, muss später abfiltrirt und auf Antimon weiter geprüft werden.

<sup>2)</sup> Vergl. Himmelmann im Apotheker. Jahrg. 1867, p. 327.

Babo'sche Nachweisungs-methode) kein Antimon verflüchtigt wird, also auch kein Antimonbeschlag entsteht. Dagegen verflüchtigt sich beim Erhitzen des Metalles oder eines Gemisches von Schwefelantimon oder Antimonoxyd oder Antimonsäure mit Cyankalium im Strome von Wasserstoff, also auch dort, wo nach der Berzelius-Duflos-Hirsch'schen Methode das Arsen nachgewiesen werden soll, wenigstens ein Theil des Antimons und bildet an den kälteren Theilen des Apparates einen Anflug, der mit dem Arsenbeschlag verwechselt werden könnte.

Bei dem Reductionsversuche mit Kohle im Glasröhrchen, wie er (§. 360) für Arsen beschrieben worden, erfolgt kein Beschlag von Antimon, ebenso nicht beim Erhitzen mit Cyankalium oder oxalsaurem Natron (Zwenger's Versuch). Dagegen glaube ich die beim Arsen beschriebene Reductionsmethode Zwenger's empfehlen zu können, um das Antimon, welches man später für die Identitätsreactionen anwenden will, aus seinen Verbindungen zu reduciren. Man hat hiebei den Vortheil, dass durch Verflüchtigung kein Antimon verloren geht. Der dort nach hinreichend langem und starkem Erhitzen bleibende Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt, das ungelöst bleibende Antimon genügend ausgewaschen, decantirt und dann weiter verarbeitet. Schwefelantimon wird übrigens auch durch oxalsaures Natron nicht vollständig zu Metall reducirt. Laugt man den Rückstand nach der Reduction mit Wasser aus, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Salzsäure, so fällt reichlich orange Schwefelantimon. Man würde deshalb gut thun, vor der Behandlung mit dem Oxalate das Schwefelantimon mit concentrirter Salpetersäure zu oxydiren.

2) Die salzsaure Lösung des Antimons giebt ferner, wenn sie nicht allzuviel freie Säure enthält, mit der genügenden Menge Wasser verdünnt, einen weissen Niederschlag von basischem Chlorid (Algarothpulver). Letzterer löst sich wiederum leicht in Weinsäure und das Antimon wird auch aus dieser Lösung mittelst Schwefelwasserstoff orange gefällt.

3) Eine Probe der salzsauren Lösung des Antimons wird vorsichtig soweit abgedampft, bis der grösste Theil der überschüssigen Säure entfernt ist. Der flüssige Rückstand wird in eine flache Platinschale, am besten in die Höhlung eines Platindeckels gegossen, nachdem letzterer vorher blank geputzt worden. Legt man in die Flüssigkeit dann ein Stück Zink (oder Magnesium), so schlägt sich, aus concentrirten Lösungen sogleich, aus verdünnten nach einiger Zeit, eine Schicht von Antimon<sup>1)</sup> auf dem Platin nieder. Bei concentrirteren Lösungen entsteht ausserdem noch ein braunschwarzer oder schwarzer Niederschlag von Antimon. 0,00005 Gramm Antimon in 1 CC. Flüssigkeit (mit etwa 2 Tropfen freier Salzsäure) lieferte Fresenius, von dem diese Methode herrührt, nach  $\frac{1}{4}$  Stunde noch deut-

<sup>1)</sup> Ueber die Beschaffenheit dieses Antimons siehe auch Böttger im Ch. Ctrbl., Jahrg. 3, p. 519.

liche Reactionen. Die Grenze scheint bei Verdünnungen von 1:30000 zu liegen.<sup>1)</sup>

Neben Salzsäure dürfen auch andere Säuren zugegen sein, aber keine Salpetersäure. Gegenwart von Antimonsäure oder des ihr entsprechenden Superchlorides beeinträchtigt die Reaction nicht. Zinnchlorür giebt unter ähnlichen Umständen zwar auch einen Ueberzug von Zinn, indessen ist derselbe grau, nicht braunschwarz. Er ist ferner in Salzsäure, besonders etwas erwärmter, leicht löslich, während der Antimonniederschlag sowohl in kalter, als (bei kurzer Einwirkung) kochender verd. Salzsäure unlöslich ist. Sind Zinn und Antimon miteinander vorhanden, so ist der Niederschlag weniger dunkel braunschwarz und es scheint die Gegenwart des Zinns die Empfindlichkeit der Reaction zu vermehren.

Ein solcher Niederschlag aus Zinn und Antimon giebt das Zinn an kalte Salzsäure, das Antimon aber erst an ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure ab. Arsenverbindungen werden unter gleichen Umständen theilweise in Arsen (festen Arsenwasserstoff), theilweise in Arsenwasserstoffgas verwandelt, letzteres entweicht, ersteres legt sich nicht an das Platin, sondern an das Zinn oder es schwimmt in Flocken in der Flüssigkeit. Sind Arsen und Antimon neben einander anwesend, so verursacht ersteres keine Störung.

Ueber das Verhalten der Antimonpräparate bei dem elektrolytischen Versuche Bloxan's siehe §. 358. VI. Andere Reactionen wurden schon beim Arsen besprochen (§. 360).

§. 372. Hat man Antimon constatirt, so ist als *Corpus delicti* ein Antimonspiegel und eine Probe Schwefelantimon einzureichen.

§. 373. Von den Eigenschaften des Antimons und seiner wichtigeren Verbindungen mögen folgende hervorgehoben werden:

Metallisches Antimon ist ausgezeichnet durch silberweisse Farbe, bedeutenden Metallglanz und grob krystallinisches Gefüge. Es krystallisirt in Rhomboëdern, ist hart und so spröde, dass es leicht in Pulver verwandelt werden kann. Sein spec. Gewicht ist gleich 6,712. Bei 425° C. schmilzt es, bei starker Rothgluth verflüchtigt es sich. In sauerstofffreier Luft (Wasserstoff) bleibt es dabei unverändert, in sauerstoffhaltiger Luft oxydirt es sich zu weissem Antimonoxyd. Geschieht das Erhitzen vor dem Löthrohre auf Kohle, so sieht man diese sich mit weit verbreitetem, weissem Beschlage überziehen. Die sich bildenden Dämpfe sind, wenn das Antimon frei von Arsen war, geruchlos.

Das Antimon wird von kalter concentrirter Salzsäure, ebenso von verdünnter und auch von concentrirter kalter Schwefelsäure nicht angegriffen. Concentrirte heisse Salzsäure löst fein vertheiltes Antimon zu Chlorid. Salpetersäure oxydirt das Antimon, lässt aber den grössten Theil des Oxydationsproduktes ungelöst als weisses Pulver zurück. Königswasser löst leicht.

Chlor (Salzsäure und chloresaures Kali), Brom, Jod wirken heftig auf Antimon, indem sie resp. Chlorid (Superchlorid bei Anwendung von trockenem Chlor und Ueberschuss desselben), Bromid oder Jodid bilden. Schwefel verbindet sich beim Erwärmen mit Antimon zu dreifach Schwefelantimon.

Metallisches Antimon wird zu einigen Legirungen (Schriftlettermetall, Zapfenlagermetall etc.) verarbeitet. Mehrmals ist auch vor dem Gebrauche von Löffeln etc. gewarnt worden, die aus einer Legirung von Blei und Antimon

<sup>1)</sup> Vergl. Fresenius in der Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. I, p. 443, auch Fresenius, „Anleitung zur qualitat. Analyse“.

bestehen.<sup>1)</sup> (Trinkbecher aus Antimonmetall, sog. pocula emetica. — Pilulae aeternae.)

Wären metallisches Antimon oder graues Schwefelantimon im Objecte einer chemischen Untersuchung vorhanden, so würde man sie durch Schlämmen abtrennen können.

Antimonoxyd stellt eine weisse krystallinische Substanz dar. Es wird beim Erhitzen gelb, schmilzt ziemlich leicht, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist erst bei weit höherer Temperatur flüchtig, als arsenige Säure. Kohle, Cyankalium, oxalsaure Salze und Wasserstoff reduciren das Antimonoxyd zu Metall, doch ist das letztere weit schwieriger zu verflüchtigen als Arsen. Mit Schwefelantimon lässt sich Antimonoxyd in allen Verhältnissen zusammenschmelzen (Vitrum antimonii etc.).

Antimonoxyd ist in Wasser sehr wenig löslich, es wirkt nicht auf Lackmus, Salzsäure und Weinsäure lösen es, Salpetersäure nimmt nur Spuren auf. Mit kohlenstoffsaurem Kali zusammenschmelzen, bildet es antimonigsaures Kali, welches aber durch Wasser unter Abscheidung der antimonigen Säure zerlegt wird. Mit salpetersauren Salzen geschmolzen, giebt es antimonsaures Salz.

Ausser den schon früher besprochenen Reactionen sind noch folgende bemerkenswerth:

Kali und kohlenstoffsaures Kali bringen in den Lösungen des Antimonoxydes (in Salzsäure) weisse Niederschläge hervor, die sich im grösseren Ueberschusse des Lösungsmittels lösen. Aus den Lösungen in kohlenstoffsaurem Kali wird allmählig Antimonoxyd abgeschieden.

Ammoniak und kohlenstoffsaures Ammoniak füllen weiss und lösen den Niederschlag nicht wieder.

Gelbes Blutlaugensalz fällt weissen Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich ist und allmählig blau wird.

Folgende, von Bunsen und Rose gegebene Reactionen können dazu dienen, das Antimonoxyd von Antimonsäure zu unterscheiden. Antimonoxyd wird in Wasser suspendirt, die Flüssigkeit auf eine Porzellanplatte geträpelt und verdunstet, dann der noch warme Rückstand mit einem Tropfen von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak befeuchtet; es entsteht ein schwarzer Flecken von Silberoxydul. Ebenso giebt eine Lösung von Antimonoxyd in Kali mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak einen schwarzen, in Ammoniakliquor unlöslichen Niederschlag. Antimonsäure giebt diese Reactionen nicht. Goldlösungen und die Lösungen von übermangansauren Salzen werden durch Antimonoxyd reducirt; man verwendet zu diesen Versuchen eine Lösung in Salzsäure. Antimonsäure reducirt Goldlösung etc. nicht, scheidet aber aus Lösungen von Jodkalium Jod ab.

Unterschwefligsaures Natron fällt aus schwach salzsaurer Lösung des Oxydes rothen Niederschlag (Antimonzinnober).

Brechweinstein krystallisirt in Rhombenoctaëdern und Combinationen derselben; er ist in etwa 15 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Wassers löslich. Die wässrige Lösung schmeckt süsslich-metallisch; sie zersetzt sich mit der Zeit unter Abscheidung eines weisslichen Pulvers. Alkohol präcipitirt das Salz aus seiner Lösung. Trocken erhitzt, bräunt sich der Brechweinstein, stösst anfangs Wasser, dann nach Karamel riechende Dämpfe aus und hinterlässt schliesslich eine kohlige Masse, aus der Wasser kohlenstoffsaures Kali auszieht. Zeigt sich bei stärkerem Erhitzen ein Geruch nach Knoblauch, so war der Brechweinstein mit Arsen verunreinigt. Für Brechweinstein sind als specifische Reactionen anzuführen:

Ammoniak und kohlenstoffsaures Ammoniak füllen Anfangs nichts, später Antimonoxyd unvollständig.

Salpetersäure und Schwefelsäure bewirken weissen, im Ueberschusse des Lösungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Salzsäure giebt weissen, im Ueberschusse löslichen Niederschlag.

<sup>1)</sup> Z. B. Berliner klin. Wochenschr. Jahrg. 1865, No. 37, p. 378.

Gelbes Blutlaugensalz giebt keine Fällung.

Gerbsäure fällt voluminösen gelblichen Niederschlag.

Eisenchlorid bringt nach Claus in verdünnter Lösung einen gelben Niederschlag hervor, der sich im Ueberschusse der Eisenchloridlösung löst. Setzt man weniger der letzteren hinzu, als zu völliger Lösung des ursprünglich entstandenen Niederschlages notwendig ist, so wird der Niederschlag gallertartig. In concentrirten Lösungen entsteht nur gelbe Färbung (Unterschied von den übrigen officinellen Antimonpräparaten).

Schwefelwasserstoff verursacht nur orange Färbung. Ein Niederschlag entsteht erst auf Zusatz von Salzsäure.

Das Dreifach-Schwefelantimon findet sich (als Grauspiessglanzeiz) meistens in strahlig krystallinischen, graumetalglänzenden Massen, die ein graphitfarbenes Pulver geben. Sein spec. Gew. ist in diesem Zustande 4,62. Ausserdem wird es im amorphen Zustande häufiger (unter dem Namen Kermes minerale, Stibium sulfuratum rubeum etc. und zwar mit Antimonoxyd gemengt) angewendet; es hat in diesem rothbraune oder rothorange Farbe.

Beide Formen des Schwefelantimons sind bei erhöhter Temperatur schmelzbar, sie verbrennen an der Luft zu Antimonoxyd (antimonsaurem Antimonoxyd) und schwefliger Säure. Durch Wasserstoff werden sie in der Hitze vollständig, durch Cyankalium und oxalsaures Natron beim Erhitzen unvollständig reducirt. In Wasser sind beide unlöslich. Concentrirte heisse Salzsäure, ebenso Königswasser lösen sie, erstere unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welches durch Bleipapier oder durch Papier, welches man mit frisch bereiteter Lösung von Nitroprussidnatrium in verdünntem Aetzammoniak getränkt hat, erkannt wird. Salpetersäure oxydirt, löst aber vom entstehenden Oxyde nur wenig. Kochende Lösungen von Alkalihydraten oder kohlensauren Alkalien lösen in der Hitze das Schwefelantimon, die Lösung giebt später einen Niederschlag von Kermes. Mit Alkalihydraten oder kohlensauren Alkali löst es sich zusammenschmelzen. Ammoniakliquor und wässrige Lösung von Ammoniumcarbonat lösen fast gar nicht, man kann dadurch einen eventuellen Gehalt von Schwefelarsen ausziehen.

Fälschlich als Fünffach-Schwefelantimon oder Goldschwefel (Sulfur auratum Antimonii, Sulfur stibiatum aurantiacum) benannt, wird es, mit freiem Schwefel gemengt, in der Medicin angewendet. In Wasser ist es unlöslich, wird aber von demselben allmählig zersetzt, indem Antimonoxyd entsteht.

Antimonchlorid bildet eine fast farblose, krystallinische Masse von Butterconsistenz, die bei 73° schmilzt und gegen 223° siedet. Es dunstet an feuchter Luft Salzsäure ab und geht in basisches Chlorid über, zersetzt sich mit Wasser, indem ein weisser Niederschlag von basischem Chlorid fällt. In Salzsäure löst es sich zu farbloser oder gelblicher Flüssigkeit, welche Lösung, wenn sie nicht zu viel freie Säure enthält, ebenfalls durch Wasser zersetzt wird und basisches Chlorid fallen lässt.

§. 374. Die quantitative Bestimmung des Antimons geschieht in Form des Dreifach-Schwefelantimons, wobei die beim Arsen besprochenen Manipulationen und Vorsichtsmaassregeln anzuwenden sind. Die Fällung des Sulfuretes erfolgt gewöhnlich aus der salzsauren Lösung, die man, wenn sie mit Wasser verdünnt werden soll, zuvor mit etwas Weinsäure versetzt. Ein Erhitzen der Chlorürlösung bis zum Kochen lässt den Niederschlag körnig werden, so dass er leicht ausgewaschen werden kann, dasselbe muss aber ganz langsam erfolgen, da sonst etwas Chlorür durch Verflüchtigung verloren geht. Etwas beigemengter Schwefel kann aus dem Niederschlage durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden. Besser ist es, namentlich da auch durch Erhitzen bei 100° C. nicht leicht alles Wasser entfernt werden kann, den Niederschlag zu trocknen, vom Filter abzukratzen,

in einem Porzellanschiffchen in eine Glasröhre zu bringen und im Kohlensäurestrom so lange zu erhitzen, bis kein Verlust mehr stattfindet. Dass der Rückstand keinen freien Schwefel enthält, ersieht man daraus, dass derselbe in Salzsäure völlig löslich ist. Nach Bunsen<sup>1)</sup> ist es vorthellhaft, das Schwefelantimon in antimonsaures Antimonoxyd überzuführen und als solches zu wägen. Man erreicht dies durch Erhitzen mit dem 30—50fachen Gewichte (gelben) Quecksilberoxydes im Porzellantiegel. Man erwärmt, bis die Entwicklung grauer Dämpfe sich zeigt, mässigt dann die Hitze, so dass allmählig das Quecksilber abdunstet. Die letzten Spuren des Quecksilberoxydes entfernt man endlich über der Gebläselampe. 100 Theile Dreifach-Schwefelantimon enthalten 71,47 Theile Antimon, 100 Theile antimonsauren Antimonoxydes enthalten 78,98 Theile Antimon.

### Z i n n.

§. 375. Die Aufnahme dieses Metalles in unseren Text motivirt sich von zwei Gesichtspunkten aus. Zunächst weil einige seiner Präparate, z. B. das sogenannte Zinnsalz (Zinnchlorür), eine bedeutende technische Verwendung finden, wodurch Gelegenheit geboten wird zu zufälligen Vergiftungen. Dann aber namentlich auch deshalb, weil Geräthe aus Zinn oder dessen Legirungen, auch mit Zinn überzogene Metallapparate häufig in den Wirthschaften angewendet werden, trotzdem das Metall und manche seiner Legirungen im chemischen Sinne nicht so indifferent sind, als man für gewöhnlich annehmen möchte. Allerdings kommt bei der sanitätspolizeilichen Beurtheilung von sogenannten Zinngeräthen auch der Bleigehalt, den sie meistens besitzen, in Betracht. Ich will hier auf sehr bleireiche Legirungen hinweisen, aus denen man im Handel Thee-, Ess- und Vorlegelöffel antrifft.<sup>2)</sup> Auch das Stanniol, wie man es im Verkehre findet, ist durchaus nicht reines Zinn, sondern enthält mehr oder minder, mitunter bis 88<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Blei.<sup>3)</sup>

Ganz besonders ist auch auf die mancherlei Uebereinstimmungen aufmerksam zu machen, die sich in den chemischen Reactionen des Zinns einerseits und des Arsens und Antimons andererseits zeigen. Auch sie machen eine Besprechung dieses Gegenstandes nothwendig.

§. 376. Die Wirkungen der Zinnpräparate auf den thierischen Körper sind noch wenig bekannt.<sup>4)</sup> Nach Orfila u. A. ruft das

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 106, p. 3, woselbst auch die Vorsichtsmaassregeln nachzusehen sind, die man einzuhalten hat, falls man im Platintiegel die Reduction ausführen will.

<sup>2)</sup> Vergl. Berliner klin. Wochenschr. 1865, Nr. 37, p. 378. Ueber eine Vergiftung mit Aepfeln, welche in einem, mit bleihaltigem Zinn überzogenen Gefässe aufbewahrt waren, ist nachzulesen Med. and surg. Report. Jahrg. 1868, p. 116.

<sup>3)</sup> The chemical News. Jahrg. 1862.

<sup>4)</sup> Vergl. Poumet in den Annal. d'hyg. publ. Jahrg. 1845 Juillet et Octob., besonders auch Gobleib. Sér. II, Nr. 61. Janv. 1869, p. 237. Orfila, „Lehrbuch der Toxikologie“, in welchem eine Vergiftung am Menschen, allerdings

lösliche Zinnchlorür schon in sehr kleinen Dosen nicht unwesentliche Veränderungen in den Geweben hervor, die eine nicht geringe Uebereinstimmung mit der Wirkung des Aetzsublimates erkennen lassen. Auch andere lösliche Verbindungen des Zinns, ferner die Oxyde (diese aber gewiss erst in grösseren Dosen) sollen ähnlich wirken. Als eine heftig wirkende Substanz ist das früher hie und da als Aetzmittel benutzte Zinnchlorid zu nennen, welches, wie auch seine Doppelverbindung mit Chlorammonium — Pinksalz genannt —, ferner zinnsaures Natron und Zinnoxidul-Natron in der Färberei, namentlich auch bei der Fabrikation von Anilinfarben Anwendung gefunden haben. Bei ersterem combinirt sich die Wirkung des Zinns mit derjenigen des Chlors. Dass das zum Bronciren, früher auch als Wurmmittel, angewendete krystallinische Zinnsulfid oder seine als Malerfarbe empfohlene amorphe Modification im Körper zur Lösung gelangen, ist wohl ebenso unwahrscheinlich, als dass die kleinen Mengen Zinn, welche gelegentlich aus zinnernen oder verzinneten Gefässen in Speisen gelangen, Schaden verursachen können (siehe übrigens später). Wenn Zinn nach White einige Aehnlichkeit in der Wirkung mit Blei besitzt, so glaubt genannter Autor, dass das Zustandekommen chronischer Vergiftungen wahrscheinlich dadurch erschwert sei, dass das Zinn nach Einführung seiner Salze von den Schleimhäuten nicht in's Blut resorbirt wird. Nach Subcutananwendung fand White den, oft Eiweiss und Blasenepithel führenden Harn, dessen Menge verringert war, 4—5 Tage lang zinnhaltig. Nach Unger und Bodländer wirkt Zinn ätzend auf den Darm und sie halten es für möglich, dass in Zinnbüchsen versandte Conserven, wenn das event. aufgenommene Zinn auch nicht in gelöster Form in ihnen vorkomme, allmählig unter Einfluss des Verdauungsprocesses das Zinn löslich werden lassen, so dass es in den Saftstrom aufgenommen und schädliche Wirkungen veranlassen könne. Mit der Nahrung eingeführtes Zinn verlasse den Körper theilweise mit dem Harn. Bei den Thieren brächten auch nicht ätzende Zinnverbindungen, subcutan und mit der Nahrung per os beigebracht, progressive Lähmungen des Centralnervensystems und dergl. zu Stande. Siehe ferner Patenko in den Archives de Phys. Jg. 1886, p. 33. Unter den normalen Körperbestandtheilen wird Zinn nicht genannt.

§. 377. Für die Abscheidung des Zinns aus organischen Gemengen, die Zerstörung der organischen Substanzen, die Fällung durch Schwefelwasserstoff etc. ist dem für Arsen und Antimon Gesagten

ohne tödtlichen Ausgang, mitgetheilt wird. Christison spricht von einer tödtlich ausgehenden Selbstvergiftung („A treatise of poisons“). Ein nicht ganz aufgeklärter Fall, bei dem auf zinnernem Teller feucht gewordenes Kochsalz gewirkt haben soll, wird von Meinel in der Deutschen Klinik, Jahrg. 1851, erzählt. Eine neuere Arbeit über die Wirkungen des Zinns auf den thier. Org. veröffentlichte White im Arch. f. exp. Pathol. und Pharm., B. 13, p. 53 (1881). Vergl. ferner Unger und Bodländer in der Ztschr. f. Hygiene, B. 2 (1887).

nichts Wesentliches hinzuzufügen. In der Lösung, die man bei Einwirkung von Salzsäure und chloresurem Kali erhält, kann Zinnchlorid angenommen werden, erhitzt man diese auch nur im Wasserbade, so ist dennoch geringe Verflüchtigung von Zinnchlorid zu befürchten. Aus diesem Grunde schlug ich bereits früher (§. 339) Erhitzen in einer mit Vorlage versehenen Retorte vor. Der Niederschlag von Zinnsulfid, welchen wir mit Schwefelwasserstoff in einer durch Zerstoren mit chloresurem Kali und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit hervorbringen, ist blassgelb. Das Zinnsulfid ist wie das Antimonsulfid in Ammoniak und in den Lösungen von kohlen-saurem Ammoniak und von saurem schwefligsaurem Natron unlöslich, löslich dagegen in Schwefelammonium und Schwefelalkalien. Man kann daher die Trennung vom Arsensulfid wie beim Antimon vornehmen. Das gelbe Schwefelzinn wird durch Cyankalium wie Schwefelantimon und Schwefelarsen partiell zu Metall reducirt, da aber das entstehende Zinnmetall schwer flüchtig ist, so hat man bei Ausführung des Versuches im Glasröhrchen keinerlei Anflug wie beim Arsen zu erwarten, und selbst bei Ausführung der Reduction in einem Porzellantiegel auf der einfachen Weingeistlampe braucht man kaum eine Verflüchtigung des Metalles zu befürchten. Das reducirte, durch Wasser von den sonstigen Bestandtheilen des Schmelzrückstandes befreite Zinn ist in Salzsäure von gewöhnlicher Concentration schon in der Kälte, leicht bei vorsichtigem Erwärmen, löslich und unterscheidet sich hiedurch vom Antimon. Das Zinn fliesst leicht zu Tropfen zusammen, die man nach dem Auslaugen der Schmelze findet und von denen man eine Probe als Corpus delicti aufbewahren kann. Im Achatmörser verrieben, müssen sie sich zu glänzenden Flittern abplatteln lassen. Wie das Schwefelantimon, unterscheidet sich auch das gelbe Schwefelzinn vom Schwefelarsen dadurch, dass es in Salzsäure löslich ist. Kochende Oxalsäurelösung löst gleichfalls (während sie das Sulfür unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in weisses unlösliches Oxalat umwandelt). Arsensulfür wird von conc. heisser Oxalsäurelösung äusserst langsam, Antimonsulfür etwas schneller gelöst, beide werden aber durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung völlig wieder präcipitirt, was bei den Lösungen des Zinns in dieser Säure nicht der Fall ist. Salpetersäure oxydirt sowohl das Schwefelzinn wie Zinnmetall zu Zinnoxyd, welches wie das Antimonoxyd weiss und in Salpetersäure fast unlöslich ist. Mit salpetersauren Salzen ganz in derselben Weise, wie das beim Arsen beschrieben, zusammengeschmolzen, verwandelt sich das Schwefelzinn in zinnsaures Salz. Nimmt man zu diesem Zwecke salpetersaures Natron, so entsteht ein zinnsaures Natron, welches hinsichtlich der Schwerlöslichkeit in Wasser mit dem antimonsauren Natron übereinstimmt und gerade wie dieses benutzt werden kann, um Zinn von Arsen zu trennen (es ist ebenfalls in heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem). Die schwefelsaure Lösung des zinnsauren Natrons giebt ebensowenig wie irgend eine (antimon- und

arsenfreie) lösliche Verbindung des Zinns im Apparate von Marsh Reactionen, wie sie für Arsen und Antimon charakteristisch sind. Wir erkennen einfach, dass unter Einfluss des Wasserstoffs eine Reduction der Zinnverbindung zu fein vertheiltem Metall erfolgt; ein Analogon des flüchtigen Arsenwasserstoffs entsteht unter diesen Umständen nicht. Zinnsaure Salze, auch Zinnsäure (Zinnoxid) werden durch Cyankalium ebenfalls zu Metall reducirt, da aber dieses nicht flüchtig, selbst nicht im Strome von Wasserstoff, so ist bei Anstellung des Fresenius-Babo'schen Versuches keine Verwechslung mit Arsen möglich. Wären Zinn und Arsen zusammen im Marsh'schen Apparate vorhanden, so würde wenigstens immer ein Theil des Arsens als Arsenwasserstoff verflüchtigt werden. Kleine Mengen von Antimon sollen aber nicht als Antimonwasserstoff entweichen.<sup>1)</sup>

Hat man in der Erwartung, Arsen zu finden, eine zinnhaltige Lösung in den Marsh'schen Apparat gebracht, so lässt sich später das hier abgeschiedene Zinn von den Zinkstückchen abtrennen und, wie auch das durch Cyankalium reducirte, in Salzsäure gelöst, weiter untersuchen. Man hat sich hiebei aber daran zu erinnern, dass unter solchen Umständen das Zinn nur als Chlorür, d. h. der dem Zinnoxidul analogen Verbindung gelöst wird und dass diese in ihren Reactionen von dem Zinnoxide und den ihm analogen Verbindungen abweicht. Hat man geradeswegs die Absicht, Zinn aus einer Lösung abzuscheiden, so ist es gut, das Zink durch Magnesium zu ersetzen, da die Salze dieses wohl in den seltensten Fällen selbst bei einer gerichtlichen Untersuchung zu berücksichtigen sind.

§. 378. Mit der auf die eine oder andere Weise erzielten Salzsäurelösung des Zinns kann man, nachdem man sie durch Abdampfen im Wasserbade (wobei kein Zinnchlorür verflüchtigt werden soll) von überschüssiger Säure befreit und wieder gelöst hat, folgende Identitätsreactionen vornehmen:

1) Eine kleine Probe wird mit Schwefelwasserstoff versetzt; es muss ein kaffeebrauner Niederschlag von Zinnsulfür entstehen. Dieser Niederschlag ist, nachdem er ausgewaschen worden, in farblosem Schwefelammonium unlöslich, in gelbem löslich. Hat man eine Probe der Zinnsalzlösung vorher mit wenig Tropfen Salpetersäure erhitzt und fügt dann Schwefelwasserstoff hinzu, so entsteht sogleich ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid; derselbe Niederschlag bildet sich in Lösungen zinnsaurer Salze. Der (gelbe) Niederschlag ist auch in farblosem Schwefelammonium löslich. Um Zinn von Antimon zu unterscheiden, kann man nach Tookey<sup>2)</sup> das verschiedene Verhalten des Zinnsulfürs und Antimonsulfides gegen Salzsäuregas benutzen.

<sup>1)</sup> Vergl. Morin's und Millons Mittheilungen über Prüfung des Zinns auf fremde Metalle aus dem Journ. de Pharm. et de Chim. T. 42, p. 449, im Auszuge mitgetheilt in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 2, p. 440.

<sup>2)</sup> Dingler's polyt.-Journal, Bd. 170, p. 436.

Lässt man letzteres in einer Röhre bei erhöhter Temperatur auf die Sulfurete wirken, so wird Antimonchlorid verflüchtigt; Zinnchlorür kann bis zum Schmelzen erhitzt werden, ohne sich zu verflüchten.

2) Eine kleine Probe der Zinnchlorürlösung wird zu einigen Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid gebracht. Es muss anfangs ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür entstehen, der aber bald grau und zu metallischem Quecksilber reducirt wird. Hat man zu wenig der Zinnchlorür-Lösung angewendet, so wird es natürlich nur zur Abscheidung des weissen Quecksilberchlorürs kommen. Ein neuer Zusatz weniger Tropfen der Zinnlösung vollendet dann die Reduction (bis zu Verdünnungen 1:30 000 — v. d. Burg). Kupferchlorid wird zu weissem Chlorür umgewandelt.

3) Eine andere Probe zu sehr verdünnter neutraler Goldchloridlösung gesetzt, reducirt diese. Die Reduction wird an der Bildung eines rothbraunen oder violettbraunen Niederschlages erkannt (bis zu Verdünnungen 1:30 000 — v. d. Burg). Platinchlorid wird zu dunkelbraunrothem Chlorür reducirt. Sowohl diese, wie die unter voriger Nummer genannten Proben können selbstverständlich nicht bei Anwendung von Zinnoxidlösungen erwartet werden

4) Eine kleine Probe von Zinnchlorür fällt aus der braunen Mischung von Lösungen des reinen Eisenchlorides mit rothem Blutlaugensalz blauen Niederschlag von Berlinerblau. Die in 2, 3 und 4 bezeichneten Reactionen theilt übrigens das Zinnchlorür mit anderen reducirenden Stoffen.

5) Eine Probe wird mit wenig Salzsäure angesäuert, in eine Platinschale oder in die Höhlung eines Platintiegeldeckels gebracht, zugleich ein erbsengrosses Stück Zink in die Flüssigkeit gelegt. Die Erscheinungen, welche hier beobachtet werden, sind schon beim Antimon besprochen (§. 371, 3), ebendort sind auch die Unterschiede des so reducirten Zinns und des auf gleiche Weise abgeschiedenen Antimons beleuchtet worden. Auch hier bietet Gegenwart von Arsen nicht zu Verwechslungen Anlass, auch selbst wenn Zinn, Arsen und Antimon vorhanden wären. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinn und Antimon würde, wie §. 377 beschrieben, das niedergeschlagene Zinn durch kalte Salzsäure gelöst werden. Wird die Lösung zur Trockne gebracht, so muss ihr Rückstand die Reaction mittelst Quecksilberchlorid liefern. Auch bei Anwendung von Zinnoxid und zinnsauren Salzen erfolgt, wenn gleichzeitig etwas freie Salzsäure zugegen, die Abscheidung von Zinn. In Lösungen von Antimonchlorid wird ferner mittelst Eisen metallisches Antimon präcipitirt; Zinnchlorid wird nur zu Chlorür reducirt und bleibt in Lösung. Durch einen blanken Zinkstab wird das Zinn niedergeschlagen. Man soll, um Extracte<sup>1)</sup> auf Zinn zu prüfen, diese nach Hager mit der 5fachen Menge Wasser oder stark verdünntem Weingeist und etwas Salzsäure lösen und den Zinkstab eine halbe Stunde in der Lösung lassen. Der

<sup>1)</sup> Auch Salzsäure kann so geprüft werden.

Ueberzug von Zinn ist grauweiss, er kann abgeschabt und mit Salpetersäure behandelt werden, wobei Zinnoxid entstehen muss.

§ 379. Ueber die Eigenschaften des Zinns und des Zinnchlorürs möge noch folgendes gesagt sein:

Metallisches Zinn ist silberweiss, nicht ganz so weich als Blei, es hat ein spec. Gew. 7,29 und zeigt einen Schmelzpunkt von 228—230° C. Beim Schmelzen an der Luft oxydirt es sich auf der Oberfläche zu weissem Zinnoxid, bei Weissglühhitze verbrennt es mit leuchtender Flamme ebenfalls zu Oxyd. In Salzsäure löst es sich in der Kälte langsam, in der Wärme schnell zu Chlorür, namentlich leicht, wenn es mit etwas Platin in Berührung gebracht wird. Verdünnte Schwefelsäure wirkt wenig, concentrirte löst in der Wärme zu schwefelsaurem Zinnoxidul. Salpetersäure oxydirt zu unlöslichem Zinnoxid. Concentrirte Kali- und Natronlauge verwandeln beim Kochen langsam zu zinnsaurem Salz. Wasser verändert es wenig. Wenn man aber aus diesem Verhalten geschlossen hat, dass Geräthe aus Zinn zur Bereitung und zum Aufbewahren von Speisen unbedenklich sind, so ist dagegen einzuwenden, dass einmal auch reines Zinn ebenso wenig indifferent gegen selbst verdünnte organische Säuren (Essigsäure, Milchsäure, Citronensäure), als gegen Salze wie Chlornatrium, Chlorammonium ist, dann aber, dass, wie schon früher bemerkt, zur Anfertigung solcher Geräthe, die für den häuslichen Gebrauch bestimmt sind, kein chemisch reines Zinn benutzt wird, sondern meistens Legirungen von Zinn mit (18% bis ca. 35%) Blei.

Die Frage, inwieweit derartige Legirungen gegen chemische Einflüsse empfindlich sind, ist mehrmals ins Auge gefasst. Ich halte bei dem sanitätspolizeilichen Interesse, welches die Frage hat, es nicht für überflüssig, einige Resultate der neueren Untersuchungen zusammenzustellen.

Zunächst ist hervorzuheben, dass die Ansicht, welche eine Zeit lang Platz gegriffen hatte, dass nämlich Blei aus wässrigen Lösungen seiner Salze durch Zinn metallisch gefällt werde<sup>1)</sup>, bestritten wurde. Pleisch's hierauf gerichtete Versuche<sup>2)</sup> haben im Gegentheile bewiesen, dass Zinn aus seinen Salzlösungen durch Blei vollständig niedergeschlagen wird. Mit dieser letzteren Beobachtung war zugleich die Basis für die Behauptung von Proust<sup>3)</sup> erschüttert, nach welcher in Blei-Zinnlegirungen das Zinn ein Gelöstwerden des Bleies durch Essigsäure etc. verhindere. Dass eine solche Beeinträchtigung in der Löslichkeit des Bleies nicht stattfindet, war von Vauquelin und Pleisch auf Grundlage von Versuchen angegeben und zwar für Legirungen in den verschiedensten Zusammensetzungsverhältnissen (von 3 bis zu 75% Blei). Sowohl in der Kälte wie in der Wärme gaben dieselben an verdünnte Essigsäure von der Concentration des käuflichen Essigs Blei ab und zwar im Allgemeinen um so mehr, je bleireicher die Legirung ist.

Wenn nun, wie gesagt, behauptet worden, dass Blei das Zinn aus seinen Lösungen präcipitire, so konnte andererseits die Vermuthung entstehen, ob nicht vielleicht die Gegenwart des Bleies ein Gelöstwerden des Zinns verhindern könne. Indessen auch diese Annahme erwies sich als unrichtig. Neben Blei geht unter obigen Bedingungen auch stets Zinn in Auflösung. Später hat v. d. Burg wiederum behauptet, dass Zinngeräthe mit 13—26% Blei bei 24stündiger Einwirkung von Essig (4,17% Säure) bei ca. 12° kein Blei, wohl aber Zinn in Lösung geben, während ein zinnfreies Bleigefäss an die Flüssigkeit Blei abgab.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Vergl. u. A. Regnault-Strocker, „Lehrbuch der Chemie“. Vergiftung mit destillirtem Wasser, welches in Gefässen aus bleihaltigem Zinn dargestellt, siehe Girardin, Rivière et Clouet in den Annal. d'hyg. publ. Juillet 1870, p. 45 und Bernard im Journ. de Pharm. et de Chim. T. 24, II. 3, p. 237 (1870).

<sup>2)</sup> Sitzungsberichte der Wiener Academie der Wissensch. Mathemat. naturw. Abtheilung. Bd. 43, p. 555.

<sup>3)</sup> Gehlen's Allgem. Journ. f. Chemie. Bd. 3, p. 146. Aus Annal. de Chim. et de Phys. T. 57, p. 84.

<sup>4)</sup> Tijdschrift voor de Pharm. in Nederland. Jg. 1878 und Jahresb. f. Toxicol. und Pharm. Jg. 1878, p. 591.

Was hier vom Bleigehalt von Zinngeräthen gesagt, gilt ebenso auch von solchen Kupfer- oder Eisengefässen, die verzinnt sind. Schon vor mehreren Jahren wurde darauf hingewiesen, dass das zu letzterem Zwecke benutzte Zinn oft sehr viel Blei (30%) und Zink (25%) halte.<sup>1)</sup>

Bei Versuchen mit Essig (3,5% Säure) und verzinnten Kupfergefässen, deren Zinnbelag 19—57% Blei aufwies, fand v. d. B., dass bei 13° an der Luft alle bereits innerhalb einer Stunde Zinn und Blei in Lösung gegeben hatten, dass aber nach 24 Stunden der Gehalt an Zinn sich vermehrt, der an Blei sich vermindert hatte, ja dass letzteres allmählig wieder völlig schwand. Mit verzinntem Messing wurden keine übereinstimmenden Resultate erlangt, mitunter war nach kurzer Einwirkung kein und nach 24stündiger wenig oder kein Blei, dann wieder nach kurzer Einwirkung etwas Blei und Zinn gelöst, von denen später das Zinn und nicht das Blei gefällt wurden. Auch bei verzinnten Eisenpfannen erlangte v. d. B. keine übereinstimmenden Resultate. Diese Versuche v. d. Burg's zeigen, dass die Frage eine sehr complicirte ist, dass, was mit Zinn und Blei ermittelt wurde, nicht mehr zutreffend ist, wenn noch andere Metalle wie Kupfer, Zink, Eisen anwesend sind. Auch auf die Verbindungsform, in der Blei und Zinn in Lösung vorkommen, auf die Temperatur, auf An- oder Abwesenheit von sauerstoffhaltiger Luft kommt es hierbei an. Die von v. d. Burg veröffentlichten Untersuchungen stimmen zum Theil mit denjenigen überein, welche schon 1874 und 75 Fordos<sup>2)</sup> mitgetheilt hat. Alles weist darauf hin, dass bei der Benutzung von Zinngeräthen und Verzinnungen die Hauptgefahr in der Beimengung des Blei liegt, dass es sich also in erster Linie um die Gefahr einer Bleivergiftung dabei handelt. Dass man aber, wenigstens beim Aufbewahren von Speisen in Dosen aus Weissblech, also verzinntem Eisen, mitunter wägbare Mengen von Zinn in die Speise übergehen sieht, zeigen Analysen von Mende. In einer Dose mit 800 Grm. Ananas fand er 0,151 Grm. Zinn, in einer Dose mit Hummer 0,01 Grm., in einer Dose mit Äpfeln 0,007 Grm. Zinn. Vergleiche auch die beim Blei zu erwähnenden Versuche von Schützenberger und Boutmy und einen Aufsatz von Ungar und Rodländer im Arch. f. Pharm. Jahrg. 1884 pg. 68. der einen bedeutenden Gehalt conservirter Spargeln an Zinn (bis 0,04%) nachweist und darthut, dass dieser nicht von der Flüssigkeit, sondern von dem Gemüse selbst aufgenommen worden. Auch in Aprikosen- und Erdbeerenconserven fanden die letzterwähnten Autoren Zinn.

Das Zinnchlorür bildet nadelförmige Krystalle (monoklinisch), giebt bei 100° den grössten Theil des Krystallwassers ab, erfährt dabei aber auch eine Zersetzung, die sich durch Entweichen von Salzsäure zu erkennen giebt. Es löst sich in wenig Wasser zu sauer reagirender Solution. Mehr Wasser führt Zersetzung herbei, bei der weisses Oxychlorür fällt. Die wässrige Lösung absorbiert aus der Luft allmählig Sauerstoff und es entsteht dann ein Niederschlag von Oxychlorid. Mit wenig Salzsäure versetzt, hält sich die Lösung besser. Kali und Natron fallen aus der Lösung des Zinnchlorürs weisses Hydrat und lösen dasselbe wieder, wenn sie im Ueberschusse angewendet werden. Kohlensäure Alkalien, auch kohlensaurer Baryt, ebenso Ammoniak fallen ebenfalls Oxydulhydrat, lösen dasselbe aber nicht wieder. Gelbes Blutlaugensalz fällt weissen gelatinösen Niederschlag. Jodkalium giebt gelblich käsigen Niederschlag, der bald roth wird. Cyankalium fällt weiss, der Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich. Salpetersaures Silberoxyd fällt Chlorsilber.

§. 380. Die quantitative Bestimmung des Zinns kann so ausgeführt werden, dass man das Zinn, nachdem man durch Verpuffen mit Salpeter alle organischen Stoffe fortgeschafft, später die Salpetersäure entfernt hat, als Schwefelzinn fällt und dieses durch

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journ. Bd. 163, p. 158.

<sup>2)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. Jg. 1874, p. 433 u. 1875 (II.), p. 19. Siehe ferner Ambühl in der Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1876, p. 590 und Knapp, in Dingler's polyt. Journ. B. 220, p. 446 (1876).

ganz vorsichtiges Erhitzen im Porzellantiegel bei Luftzutritt zu Zinnoxid umwandelt. Wenn keine schweflige Säure mehr entweicht, wird der Rückstand stärker erhitzt, auch wohl, um die etwa vorhandene Schwefelsäure zu entfernen, mit kohlensaurem Ammoniak gemengt und bis zur Verflüchtigung dieses erwärmt. Der hinterbleibende Rückstand von Zinnoxid enthält in 100 Theilen 78,38 Theile Zinn.

Sonstige Bestimmungsmethoden für das Zinn sind in Fresenius „Anleitung zur quantitativen Analyse“ einzusehen, die ich überhaupt ein für alle Mal als Rathgeber für die quantitative Bestimmung hierher gehöriger Stoffe empfohlen haben will.

### G o l d.

§. 381. Vergiftungen mit Goldpräparaten gehören zu den Seltenheiten. Der äusserst unangenehme Geschmack, den die häufiger in der Praxis vorkommenden Goldverbindungen zeigen, ist, abgesehen von sonstigen äusseren Eigenthümlichkeiten und von ihrem hohen Preise, Ursache, dass absichtliche Vergiftungen mit ihnen wohl kaum jemals vorgekommen sind. Leichter können zufällige Vergiftungen damit stattfinden, namentlich seitdem neben der seltenen Anwendung in der Medicin grosse Mengen von Verbindungen des Goldes in der Photographie Benutzung gefunden und ebenso die Vergoldung auf galvanischem Wege mittelst gewisser Cyandoppelverbindungen immer mehr diejenige im Feuer verdrängt hat.

§. 382. Ueber das Verhalten der Goldpräparate im Körper sind im Ganzen wenig Beobachtungen gesammelt. Man kann Chlorgold und seine Doppelverbindungen zu den irritirenden Giften rechnen. Sie scheinen Albuminate zu coaguliren und es scheinen Albuminatverbindungen des Goldes zu existiren; ja, selbst von der Epidermis werden bekanntlich die löslichen Goldverbindungen sehr bald gebunden, um dann allmählig reducirt zu werden. Letzterer Umstand wird an der eintretenden braunrothen oder braunvioletten Färbung erkannt, welche die mit Goldlösungen benetzte Epidermis annimmt. Auch bei innerlicher Anwendung von Chlorgold bei Hunden sah ich die Schleimhäute der Rachenhöhle, des Oesophagus und Magens intensiv braunrothe Farbe annehmen. Ich glaube, dass man bei vermutheter Vergiftung mit Goldverbindungen besonders auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen hat. Wenn nachgewiesen werden konnte, dass in diesen Schleimhäuten nicht unbeträchtliche Mengen von Gold vorhanden waren, so ist doch andererseits beachtenswerth, dass bedeutende Quantitäten der Goldverbindung noch vor dem Tode durch den Harn entleert wurden. Schon einige Stunden nach der Vergiftung, deren tödtlicher Verlauf erst innerhalb 2—3 Tagen erfolgte, konnte man im Harne Goldreactionen nachweisen. Wie das Fordos-Gelis'sche Goldsalz im Körper wirkt, darüber liegen meines Wissens keine Beobachtungen vor, ebenso scheint mir die Frage nicht genügend erörtert zu sein, ob der Cassius'sche Goldpurpur resorbirt werde und zu den

Giften zu rechnen sei, trotz der Angaben älterer Autoren, wie Stahl etc. Bei den Flüssigkeiten, derer man sich zu der galvanischen Vergoldung bedient, wird sich die Wirkung der löslichen Goldsalze mit der des Cyankaliums combiniren.

§. 383. Will man bei vermutheter Vergiftung auf Gold untersuchen, so ist zunächst die Zerstörung der begleitenden organischen Stoffe mittelst chlorsauren Kalis und Salzsäure, und zwar mit den bereits früher besprochenen Vorsichtsmaassregeln, auszuführen. Alle Goldverbindungen werden dabei in Goldchlorid übergeführt und als solches gelöst. Beim Kochen von wässrigen Lösungen wird Goldchlorid nicht verflüchtigt, dagegen aber wird es bei starkem Eindampfen zerlegt, indem Goldchlorür gebildet wird. Auch unter Einfluss des Lichtes oder bei Gegenwart reducirender Substanzen wird die (neutrale) Lösung des Goldchlorides allmählig zersetzt, indem hie und da gelbe, meist aber braune Niederschläge entstehen. Als reducirende Substanzen können unter den hier vorliegenden Umständen oft selbst die dem Chlor widerstehenden organischen Stoffe dienen.

§. 384. Die nicht zu sauren Lösungen des Goldchlorides geben mit Schwefelwasserstoff in der Kälte einen schwarzbraunen Niederschlag von Goldsulfid, welches in Schwefelammonium leichter in Schwefelkalium löslich ist, aber nicht von Ammoniak und nur theilweise von Kali gelöst wird. Aus warmen Lösungen soll Goldsulfür gefüllt werden, aus siedenden nach Levot<sup>1)</sup> metallisches Gold.

Eine Lösung des Goldsulfides in gelbem Schwefelammonium wird durch Zink zersetzt, das Zink wird vergoldet. Braun beobachtete, dass ein Tropfen einer Goldlösung (1:24) in 20 CC. Schwefelammonium innerhalb 48 Stunden deutlich erkennbaren Goldfleck auf dem Zink absetzte.

Der Niederschlag von Goldsulfid ist in Salzsäure schwer, in Königswasser leicht löslich: diese Lösung, im Wasserbade abgedunstet, hinterlässt Goldchlorid, welches wiederum in Wasser aufgenommen werden und mit dem man folgende Identitätsreactionen anstellen kann:

1) Zu einem Theile der Lösung bringt man Zinnchlorürlösung, die etwas Zinnchlorid enthält. Man erhält einen purpurrothen, zuweilen auch violettbraunen oder braunrothen Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich ist.

2) Ein anderer Theil wird mit etwas Eisenvitriollösung versetzt; die Flüssigkeit wird bei durchfallendem Lichte braunblauschillernd und setzt einen braunen Niederschlag von reducirtem Golde ab, der, mit einer Messerklinge gedrückt, Metallglanz annimmt.

3) Ein dritter Theil wird mit etwas Oxalsäurelösung gemengt, die Flüssigkeit erwärmt, wobei sie vorübergehend grünschillernd wird und gelbe Flocken von Gold fallen lässt, auch wohl an den Wandungen des Glases einen goldglänzenden Ueberzug absetzt. Ein

<sup>1)</sup> Vergl. Annal. de Chim. et de Phys. [3] T. 30, p. 355.

solcher Ueberzug oder Niederschlag von metallischem Golde kann als *Corpus delicti* eingeliefert werden.

4) Aetzkali fällt beim Erwärmen braungelbes Goldoxyd, Aetzammoniak röthliches Knallgold, welches, getrocknet, durch Stoss explodirt.

Hat sich in der ersten Lösung nach der Behandlung mit chloresauerm Kali und Salzsäure bereits freiwillig ein brauner oder gelber Niederschlag gebildet, so kann dieser in Königswasser gelöst, das Chlorgold von überschüssiger Säure befreit, wieder gelöst und die Lösung zu diesen Versuchen angewendet werden. Will man das Fällen mit Schwefelwasserstoff umgehen, so möchte ich vorschlagen, Gold electrolytisch zu fällen oder die nach der Behandlung mit chloresauerm Kali und Salzsäure resultirende Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Oxalsäure zur Trockne zu verdunsten, den Rückstand in einem Porzellantiegel bis zu schwachem Glühen zu erhitzen und den Glührückstand, nachdem er erkaltet ist, mit Wasser auszulaugen. Metallisches Gold bleibt hiebei ungelöst. Dasselbe muss, in Königswasser gelöst, wiederum die oben angedeuteten Reactionen geben.

Zur Erkennung echter Vergoldung kann das Verhalten des Goldchlorides oder Silbernitrates benutzt werden. Beide bewirken auf echten Goldflächen keine Flecken, auf unechter Vergoldung resp. braune und grüne Flecken.

Ebenso darf Chlorschwefel echtes Gold nicht angreifen (Geyet).

§. 385. Soll einmal eine Quantitätsbestimmung des vorhandenen Goldes angestellt werden, so wägt man den Rückstand von metallischem Golde, oder, falls man die Gegenwart fremder Stoffe in demselben fürchtet, so fällt man aus dem aus ihm dargestellten Goldchloride, entweder mit Eisenvitriol oder mit Oxalsäure, wiederum metallisches Gold und wägt dieses.

§. 386. Will man in Flüssigkeiten, die zur galvanischen Vergoldung dienen, Gold nachweisen, so hat man sich daran zu erinnern, dass in diesen die Reactionen des Goldes durch die vorhandenen Cyanverbindungen verhindert werden. Man muss deshalb letztere erst zerlegen, was durch Eindampfen unter Zusatz von Schwefelsäure geschieht. Die Zersetzung wird an einem Orte vorgenommen, an dem die sich entwickelnde Blausäure keinen Schaden anrichten kann. Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt, als noch Blausäuregeruch wahrgenommen wird. In den meisten Fällen wird bei dieser Gelegenheit die Goldverbindung reducirt und alles Gold in regulinischen Zustande abgeschieden. Geschieht dies nicht freiwillig, so kann man die Abscheidung durch einige Körnchen Oxalsäure, die man in die Flüssigkeit wirft, bewerkstelligen. Ist bei dieser Gelegenheit Silber zugleich anwesend (wie das wohl in den meisten Fällen so sein wird), so fällt auch dieses regulinisch. Soll deshalb eine Mengenbestimmung des Goldes vorgenommen werden, so ist der Goldrückstand mit concentr. Schwefelsäure<sup>1)</sup> (in der Wärme) zu behandeln, um das Silber zu ent-

<sup>1)</sup> Vergl. Spiller Ztschr. f. anal. Chem., Bd. 6, p. 228 und Allen ib. B. 16, p. 254.

fernen und erst, nachdem dieses geschehen, auszuwaschen, zu trocknen und zu wägen.

Auch auf electrolytischem Wege könnte natürlich das Gold aus solchen Lösungen abgeschieden werden, eventuell in Gemeinschaft mit Silber.

§. 387. Auf eine Besprechung der verschiedenen Platinmetalle und ihrer Verbindungen hier einzugehen, halte ich nicht für nöthig, da sie dem Publicum weniger bekannt und theilweise kaum zugänglich sind. Dasselbe gilt von den Verbindungen des Wolframs, Molybdäns und Vanadins, sowie vom Titan.<sup>1)</sup>

### Quecksilber.

§. 388. Nach dem Arsen ist wohl kaum ein Metall vorhanden, dessen Verbindungen so oft als die des Quecksilbers zu absichtlichen oder zufälligen Vergiftungen Anlass gegeben. Die Anwendung einer nicht unbeträchtlichen Menge von Quecksilberpräparaten als Medicamente, die Verwendung enormer Mengen von Quecksilber und Verbindungen desselben zu technischen Zwecken, endlich die allgemein verbreitete Bekanntschaft mit den schädlichen Eigenthümlichkeiten geben für den erstbezeichneten Umstand genügende Erklärung.

§. 389. Für uns haben anser dem metallischen Quecksilber und seinen Legirungen (Spiegelbelag, Plomben) noch besonders folgende Mercurialia Bedeutung: Quecksilberchlorid, eins der am häufigsten angewendeten Quecksilberpräparate und eine der am energischsten wirkenden Verbindungen, auf deren häufige Benutzung als Antisepticum noch besonders aufmerksam gemacht wird, Quecksilberchlorür, -oxyd und -sulfat. Nur als Medicament gebrauchte Verbindungen sind das schwarze Hahnemann'sche Quecksilberpräcipitat, das weisse Quecksilberpräcipitat, das Quecksilberjodid und -Jodür, das Cyanquecksilber, das salpetersaure Oxyd- und Oxydulsalz (auch Unguentum Hydrarg. citrinum etc.). Endlich sind hier noch die Schwefelverbindungen des Quecksilbers, der Zinnober und das schwarze Schwefelquecksilber (auch das Hydrargyrum sulfurato-stibiatum) beachtenswerth, da dieselben, wenn sie auch vielleicht ihrer Schwerlöslichkeit halber kaum als Gifte bezeichnet werden dürfen, recht wohl bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung gefunden werden könnten. (Mit Quecksilbersalzen bereitete Anilinfarben sind hier ebenfalls in Betracht zu ziehen.) Sehr giftig scheint auch das zum Füllen der Zündhütchen benutzte Knallquecksilber und namentlich das Quecksilber-

<sup>1)</sup> Eine Arbeit von Mayençon und Bergeret über Palladium, welche die Verbreitung durch den ganzen Körper und Abscheidung mit der Galle darthut, vergl. Journ. de l'anatomie et de la phys. Jahrg. 1873, p. 389. Ueber Wirkung des Platin, welches in einzelnen Eigenthümlichkeiten dem Arsen und Antimon nahe steht, vergl. Kehler im Arch. f. experim. Pathol. und Pharmacol., B. 9, p. 137 (1878). Ueber Vanadin siehe Platt in The Lancet, Jg. 1876. Januar 15.

methyl zu sein. Mit letzterem sind in England zwei Vergiftungen beobachtet worden.<sup>1)</sup>

§. 390. Die Art, wie die Quecksilberpräparate auf den Körper wirken<sup>2)</sup>, ist je nach ihrer Beschaffenheit verschieden, namentlich ist der Grad der Löslichkeit derselben dabei von Einfluss. Während das lösliche Quecksilberchlorid, die löslichen salpetersauren Salze des Quecksilbers, die übrigens mit Chlornatrium sich in Quecksilberchlorid oder Chlorür und salpetersaures Natron umsetzen, auch das in sauren Flüssigkeiten lösliche Quecksilberoxyd etc. ziemlich schnell zur Wirkung gelangen und selbst tödtliche Einflüsse in kurzer Zeit ausüben, dauert es bei innerlicher Anwendung metallischen Quecksilbers (Blue pills, Hydrarg. cum creta etc.) sowohl, als bei äusserlicher Application desselben (Unguentum hydrargyri cinereum) wenigstens bei manchen Individuen ziemlich lange, bis ein nachtheiliger Einfluss sich geltend macht.<sup>3)</sup> Auch beim Calomel treten selbst nach Gebrauch grösserer Dosen bei den meisten Individuen (namentlich bei Kindern) die üblen Wirkungen ziemlich langsam ein. Dass alle diese Stoffe, selbst nach äusserlicher Application, wenigstens theilweise zur Resorption gelangen, kann nicht geleugnet werden. Die Form, in der dies geschieht, ist wahrscheinlich bei allen die gleiche, indessen sind in Betreff dieser Frage keine dieselben erschöpfenden Versuche bekannt. Dass bei der Resorption, bei der Ueberführung der Mercurialien ins Blut<sup>4)</sup> u. s. w. die Albuminate, wahrscheinlich auch überall die Chloride, eine thätige Rolle übernehmen, ist höchst wahrscheinlich. Für Aetzsublimat und die salpetersauren Salze des Quecksilbers<sup>5)</sup> ist bekannt, dass sie Eiweiss coaguliren und mehrere Albuminatverbindungen derselben sind nachgewiesen worden. Gerade bei Vergiftungen mit diesen letzteren Substanzen zeigt sich denn auch durchgängig eine mehr oder minder tief gehende Veränderung der Schleimhäute, welche in direkte Berührung mit ihnen gelangten. Aeusserst heftige Schmerzen im Unterleibe, starkes Erbrechen oft schleimiger und blutiger Massen, dem

<sup>1)</sup> Wiener medic. Wochenschr. Jahrg. 1866. Ueber Quecksilberaethyl-, -diaethyl-, -aethylsulfat und -aethylchlorid vergl. Hepp, Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 1887, Ref. p. 798.

<sup>2)</sup> Vergl. auch von Mering im Arch. f. exper. Pathol. und Pharmac. B. 13, p. 86 und Kobert in Schmidt's Jahrb., Jg. 1886, p. 119.

<sup>3)</sup> Flüssiges Quecksilber wurde bekanntlich hier und da bei Volvulus u. dgl. in Dosen von mehreren Unzen auf einmal, und scheinbar ohne üblen Erfolg, innerlich gereicht.

<sup>4)</sup> Ueber die Wirkung von Quecksilberpräparaten auf Blut vergl. Polotbnow's Aufs. in Virchow's Arch. f. path. Anat. Bd. 31, p. 35.

<sup>5)</sup> Wenn Tardieu den Fauvel'schen Fall vorführt, um daraus den Schluss zu ziehen, dass Quecksilbernitrat wie Salpetersäure wirke, so ist zu bedauern, dass er keine Mittheilungen über den Gehalt der genommenen Lösung an überschüssiger Salpetersäure gemacht hat. Die sonst in der Literatur beschriebenen Vergiftungen mit Quecksilberoxydnitrat lassen die Wirkungen des Quecksilbers deutlich erkennen. Wäre im Fauvel'schen Falle nicht sehr reichlich freie Säure vorhanden gewesen, so hätte die Säurebestimmung um so mehr geschehen müssen, als es sich in der Flüssigkeit, die überdies mit Salzsäure versetzt war, nicht mehr um Nitrat, sondern um Quecksilberchlorid handelte.

meist bald blutige Stühle folgen, sind die ersten Symptome dieser Veränderungen, während bei langsamerem Verlaufe der Krankheit Entzündung der Mundschleimhaut, heftige Salivation etc. nicht ausbleibt. Bei der Section findet sich die Schleimhaut des Darmtractus im Zustande starker Hyperämie und Entzündung (selbst wenn Sublimat subcutan angewendet worden), oft brandig, und auch die Schleimhäute der Luft- und Harnwege sieht man entzündet.<sup>1)</sup> Aehnliches geschieht bei der Anwendung von Quecksilberoxyd und der Jodverbindungen, nur dass sich wegen der Schwerlöslichkeit dieser Substanzen in Wasser die Wirkung noch mehr auf einzelne Stellen des Darmtractus, an denen sie gerade Gelegenheit haben, sich anzulagern, localisirt. Gleiches kann im Allgemeinen auch wohl vom Calomel gelten, nur dass dieses Präparat weit langsamer und schwerer gelöst wird und deshalb der Effect nur in den seltensten Fällen ein so heftiger wird, als bei den vorigen. Gerade aber bei diesem letzteren Präparate sehen wir nach fortgesetztem Gebrauch nun diejenigen Erscheinungen eintreten, die wir als secundäre betrachten können, die auch bei äusserlicher und innerlicher Anwendung des metallischen Quecksilbers und seiner sonstigen schwer löslichen Verbindungen (mit Ausnahme der Sulfurete) beobachtet werden. Unangenehmer Metallgeschmack zeigt sich, dem bald die Veränderungen in der Mundhöhle folgen, welche mit dem sogenannten Mercurialspeichelflusse in Verbindung stehen. Beim Calomel findet sich dann meistens auch vermehrte Gallensecretion und auch vermehrte Abscheidung durch den Pankreas und die Schilddrüsen ist wahrscheinlich. Der abgeschiedene Speichel führt oft Quecksilber (auch nach subcutaner Anwendung von Sublimat). Im Parotidenspeichel hat Bernatzky es nachgewiesen; auch für die Secrete der Galle und der letztgenannten Organe, ferner für die Hautabsonderungen ist Quecksilbergehalt nicht unwahrscheinlich. Dass sich bei Personen, welche an chronischer Quecksilbervergiftung gestorben, regulinisches Quecksilber in den Knochen finden könne, darüber liegen mehrere Beobachtungen vor.<sup>2)</sup> Diese letzteren Dinge sprechen für die Annahme eines Ueberganges von Quecksilberverbindungen ins Blut. Die Veränderungen, welche bei dieser Gelegenheit das Blut erführt, sind mehrmals Gegenstand der Untersuchung gewesen, bisher aber noch nicht ganz genügend erforscht.<sup>3)</sup> Eine theilweise Ab-

1) Wenn man versucht sein möchte, ohne Weiteres die giftigen Wirkungen des Quecksilberchlorides auf die chemischen Veränderungen zurückzuführen, die unter Einfluss desselben mit den Albuminaten vorgehen, so ist doch kaum zu läugnen, dass auch beim Quecksilberchloride wie beim Arsen eine Gewöhnung an das Gift geschehen kann (Opiumesser im Oriente etc.).

2) Hufeland Journal f. pr. Heilkunde, Bd. 51, p. 117. — Virchow Arch. f. path. Anat., Bd. 18, p. 364 u. A.

3) Vergl. Voit in den Phys. chem. Untersuchungen, München 1857 und im N. Repert. f. Pharm., Bd. 6, p. 433, 447, 487 u. 492. Ferner Riederer ibid., Bd. 17, p. 257 u. 272; Blouberg in Nägra ord om quicksilfrets absorption. Helsingfors 1867. Jeannel im Journ. de pharm. d'Anvers. Jahrg. 1870. Juin, p. 254.

scheidung des Quecksilbers durch den (häufig zuckerhaltigen) Harn lässt sich nachweisen<sup>1)</sup>, desgleichen dass ein Theil des Giftes in die Faeces übergeht. Riederer gab an 31 Tagen in 68 Dosen einem Dachshunde in Summa 2,789 Grm. Calomel. Nach dem Tode erhielt er aus Hirn, Herz, Lunge, Milz, Pankreas, Nieren, Hoden und Penis zusammen 0,0090 Grm. Schwefelquecksilber, aus der Leber 0,0140 Grm., aus den Muskeln 0,0114 Grm. Aus dem Harn war während der Dauer des Versuches 0,0550 Grm., aus den Faeces 2,1175 Grm. Schwefelquecksilber dargestellt = 2,2403 Grm. Calomel. Der Rest des Chlorürs war durch Erbrechen verloren; auch waren die Haut, das Fett und Skelett nicht untersucht. Bei einem Bologneserhunde hatte R. in 29 Tagen in 69 Portionen in Summa 1.709 Grm. Calomel verfüttert. Die im Kothe excernirte Quecksilbermenge entsprach 1,1084 Grm. Calomel, die mit dem Harn ausgeschiedene 0,0467 Grm. Innerhalb der folgenden 81 Tage, während welcher sich das Thier allmählig erholte, wurden noch abgeschieden durch den Koth 0,0563 Grm. und durch den Harn 0,004 Grm. Als dann das Thier getödtet wurde, hatte die Leber noch 0,0026 Grm., während in den Muskeln nur Spuren von Quecksilber zu finden waren. Riederer hatte 71%<sub>0</sub> des Calomel wiedergewonnen. Auch nach Einreibungen mit grauer Salbe hat Riederer mehrmals im Harn von Menschen Quecksilber constatirt. Bei einem Hunde fand er nach 17 tägiger Schmierkur den Speichel frei davon. Byasson will es im Speichel gefunden haben, Mayençon und Bergeret lassen es unentschieden. Schmidt konnte nur einigemale einen Quecksilbergehalt des Speichels nachweisen. Wenn Angesichts solcher Erfahrungen eine Anzahl von Autoren (Overbeck, Blomberg etc.) geneigt sind, ein Eindringen des Quecksilbers in die Haut anzunehmen, so muss doch auch zugegeben werden, dass sich Andere dieser Meinung widersetzen.<sup>2)</sup> Die Arbeit von Mayençon und Bergeret hält den Uebergang sowohl nach eingeriebener grauer Salbe, wie nach äusserlichem Gebrauche von Sublimat beim Menschen für erwiesen. Sie behauptet eine, aber stets nur theilweise, schnelle Abscheidung mit dem Harn und den Darmentleerungen.<sup>3)</sup>

Bei den Jod- und Cyanverbindungen<sup>4)</sup>, auch den als Heilmittel eingeführten arsenhaltigen Präparaten des Quecksilbers (Solutio Do-

<sup>1)</sup> Schneider i. d. Verh. d. Wiener Acad. d. Wissensch. Math. naturw. Abthl., Bd. 40, p. 239. Ferner Saikowsky in Virchow's Arch. f. path. Anat. Jahrg. 1866. Schmidt, „Elimination des Quecksilbers“. Diss. Dorpat 1879.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Rindfleisch im Arch. f. Dermatol., Bd. 2, p. 309 und Neumann in d. Wiener med. Wochenschr., Jahrg. 1871, Nr. 50--52.

<sup>3)</sup> Journ. de l'anatomie et de la physiol., Jahrg. 10 (1873), p. 81. Byasson ib. Jahrg. 9 (1872), p. 500.

<sup>4)</sup> Ueber einen beabsichtigten Selbstmord mit Cyanquecksilber und die dabei beobachteten Symptome siehe Mohs Mittheilungen im Arch. f. path. Anat., Bd. 31, p. 117. Ueber Mercuracetamid v. Tolmatschew in den Med. chem. Untersuchungen Cl. 2, p. 279. Ueber Vergiftung mit weissem Präcipitat vergl. Taylor in Guy's Hosp. Reports, Oct. 1860, p. 483 und Graham in British med. Journ., Jahrg. 1870, April.

navani etc.) combinirt sich natürlich, mehr oder minder leicht bemerklich, die Wirkung des letzteren mit der des begleitenden Stoffes.

Ganz besondere Beachtung verdienen auch diejenigen Vergiftungen, bei denen das Quecksilber durch die Athmungswerkzeuge in den Körper gelangt. Es sind hier zunächst Etablissements, in denen Quecksilber hergestellt oder gereinigt wird, oder in denen Quecksilber zur Gewinnung des Goldes und Silbers verwendet wird, zu nennen. Ferner sind zu erwähnen Räuherungen, welche mit Quecksilberverbindungen, namentlich mit Zinnober, in der Absicht, Krankheiten zu heilen, vorgenommen werden. So wenig eine Störung der Körperfunktionen befürchtet zu werden braucht bei innerlicher Anwendung von Zinnober (oder auch schwarzem Schwefelquecksilber), so sehr sind doch fible Folgen von der erstbezeichneten Anwendungsart zu erwarten. Da die Sulfurete des Quecksilbers an der Luft zu schwefeliger Säure und Quecksilber zerlegt werden, da gerade letzteres im Dampfzustande in die Luftwege gelangt und sich hier meistens in sehr fein vertheilter Form ablagert, so sind natürlich alle die Resultate zu erwarten, welche innerliche und äusserliche Anwendung desselben herbeiführt und zwar, bei der grossen Empfindlichkeit der Schleimhäute in den betreffenden Organen, in sehr hohem Maasse. Wäre einmal eine Vergiftung auf diesem Wege erfolgt und der Tod bald eingetreten, so würde man in den Luftwegen wohl nicht vergeblich nach metallischem Quecksilber suchen. Hier und da wird man dasselbe zu grösseren Tröpfchen zusammengeflossen finden, die in vielen Fällen als Kern kleiner, den Miliartuberkeln ähnlicher, weisslicher Knötchen erkannt werden.<sup>1)</sup> Auch stellenweise Hepatisation der Lungengewebe soll sich dann nachweisen lassen. Bei langsamerem Verlaufe der Krankheit finden sich nun auch die sonstigen secundären Uebelstände einer Quecksilbervergiftung — Speichelfluss etc. — ein. Wo grössere Mengen von Zinnober in anderer Absicht erhitzt werden, beim Gebrauche von mit Zinnober gefärbten Wachskerzen, in Räumen, in denen viel Siegellack verbraucht wird (Poststuben etc.), stellen sich ebenfalls bei den längere Zeit solchen Einflüssen ausgesetzten Personen Uebelstände ein.<sup>2)</sup>

Endlich ist vom Standpunkte der Sanitätspolizei aus auch noch daran zu erinnern, dass Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist.<sup>3)</sup> In Räumen, in denen Quecksilber verschüttet worden und in den Fugen des Fussbodens sich vertheilt hat, sieht man nicht selten bei den Bewohnern mehr oder minder deutlich aus-

<sup>1)</sup> Vergl. Bärensprung im Journ. f. prakt. Chem. Bd. 50, p. 21.

<sup>2)</sup> Da übrigens gerade dort, wo viel Siegellack verbraucht wird, meistens schlechtere, mit Mennige gefärbte Sorten angewendet werden, ist ein nachtheiliger Einfluss gewiss nicht immer als chronische Quecksilbervergiftung, sondern auch theilweise als durch Bleiinhalation entstanden, aufzufassen.

<sup>3)</sup> Diffusion der Quecksilberdämpfe siehe Journ. de Pharm. et de Chim., T. 15 (1872), p. 50 und Compt. rend., T. 73, p. 1356. Ueber Vergiftungen der Arbeiter in Quecksilberminen siehe Raymond im Jahresb. f. Pharm., Jg. 1886, p. 444.

gesprochene Symptome von Quecksilbervergiftung auftreten (Arbeitsräume von Mechanikern etc.). Auch in Spiegelfabriken kommen chronische Quecksilbervergiftungen vor. Ueber Quecksilberdämpfe in Räumen, in denen Patienten verweilen, die eine Mercurialeur durchmachen, und den Einfluss solcher Dämpfe vergl. die Ansichten Kirchgässner's.<sup>1)</sup>

§. 391. Aus dem Vorhergesagten ist ersichtlich, dass bei vermutheter Quecksilbervergiftung der Chemiker besondere Aufmerksamkeit auf Erbrochenes und Faeces, auf Harn, auch auf den Speichel zu richten hat. Ist ein tödtlicher Ausgang erfolgt, so wird man ausser dem Inhalte und den Wandungen des Darmtractus auch Leber, Galle, Pankreas, Lunge und Blut zu prüfen haben (vergl. übrigens Anm. zu §. 12. 3).

Aus dem ersterwähnten Experimente Riederer's geht hervor, wie lange sich kleine Mengen Quecksilber, namentlich in der Leber, halten, wofür schon früher Beweise, n. A. von Tardieu und Roussin, beigebracht sind.

§. 392. In längere Zeit beerdigten Leichen wird sich, bei wirklich erfolgter Quecksilbervergiftung, wohl ziemlich sicher das Gift noch erwarten lassen. Man beachte aber, dass Leichen von an Diphtheritis etc. Verstorbenen jetzt häufig mit Quecksilberchlorid desinficirt werden. Eine merkwürdige Beobachtung hat Lecco gemacht<sup>2)</sup>; als er eine ca. 6 Wochen aufbewahrt gewesene Speise, welche aus Fischen und Sauerkohl bestand und ausser Quecksilber auch Arsen enthielt, zwecks Untersuchung auf flüchtige Gifte (§. 28) der Destillation mit Wasser unterwarf, erhielt er im Destillate fein vertheiltes metallisches Quecksilber, welches mit dem Wasser übergegangen war. Frische Mischungen von Quecksilberchlorid mit denselben Nahrungsmitteln ergaben kein Quecksilberdestillat, wohl aber solche, welche er einige Wochen hatte stehen lassen.

§. 393. Zur Trennung des Quecksilbers von organischen Substanzen würde zunächst ebenfalls die Zerstörung der letzteren mittelst chlorsauren Kalis und Salzsäure zu empfehlen sein. Wir können sicher sein, dass wenigstens diejenigen Verbindungen des Quecksilbers, die der thierische Körper zu resorbiren vermag, auf diesem Wege gelöst werden. Selbst das frisch gefällte schwarze Schwefelquecksilber löst sich unter solchen Umständen. Zinnober

<sup>1)</sup> Arch. f. path. Anat. Bd. 32, p. 149. Vergiftungen mit Quecksilbersalbe, vergl. Leiblinger in der Wiener med. Wochenschrift. Jahrg. 1869. I. Decemb. Hier sei auch auf das Imprägniren von Herbarien mit Sublimat und auf die häufige Anwendung, welche Sublimatlösungen jetzt bei chirurgischen Operationen finden, hingewiesen. Wenn auch Hildebrandt (Ph. Centr., Jg. 1886, Nr. 23) sich dahin ausspricht, dass bisher bei Chirurgen etc. nur selten (Kussmaul) schädliche Einflüsse beobachtet sind und dass die Furcht vor allmählig eintretendem chron. Mercurialismus übertrieben sei, so müssen wir doch wohl, um abschliessend über diesen Gegenstand urtheilen zu können, noch weitere Erfahrungen sammeln.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. ch. Ges. Jg. 19, p. 1175 (1886).

dürfte theilweise Widerstand leisten, jedenfalls würde er sich schon durch seine Farbe in dem abfiltrirten Rückstande zu erkennen geben. Ich glaube, dass dieser Umstand gerade Angesichts der Erfahrung, dass Zinnober nicht giftig ist, als ein günstiger bezeichnet werden darf. Uebrigens erhielt ich bei mehreren Versuchen mit Zinnober immer wenigstens so viel Quecksilber in Lösung, dass Schwefelwasserstoff das Filtrat schwarz färbte und reichlichen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber gab.

Die Ausführung des Versuches mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erfordert beim Quecksilber ausser den früher mitgetheilten keine besonderen Vorsichtsmaassregeln. Das Quecksilber gelangt als Chlorid in Lösung, ist diese nicht zu concentrirt, so wird sie auch nach dem Erkalten kein Quecksilberchlorid absetzen (namentlich weil dieses mit dem vorhandenen Chlorkalium eine ziemlich leicht lösliche Doppelverbindung eingeht). Beim nothwendigen Erhitzen der Flüssigkeit im Wasserbade wird sich Quecksilberchlorid nur spurweise verflüchtigen, wenn man bis fast zur Trockne verdunstet. Wenn man vorgeschlagen, aus der zur Trockne verdunsteten Lösung des Quecksilberchlorid mittelst Aether auszuziehen, so ist dies unzulässig, weil es nicht als reines Chlorid, sondern in Doppelverbindungen mit Alkalichloriden vorliegt, die an Aether nur einen Theil des Quecksilberchlorides abgeben. Ich stimme hierin Tardieu-Roussin bei. Auch ein Ausziehen mit Alkohol ist nicht rathsam.

Sollte man eine Vergiftung mit einer Jodverbindung<sup>1)</sup> des Quecksilbers erwarten, so kann man die Zerstörung in einer Retorte ausführen. In der kalt gehaltenen Vorlage würde sich das Jod als Chlorjod neben freiem Chlor, Salzsäure, Wasser u. s. w. vorfinden. In dem durch Kali neutralisirten Inhalte der Vorlage kann man dann das Jod, nach dem Eindampfen und darauf folgenden Glühen zu Jodkalium umgewandelt, erwarten. Weitere Nachweisung des Jodes siehe §. 129.)

Alle diejenigen der früher beschriebenen Zerstörungsmethoden organischer Substanzen, bei denen ein Verpuffen mit salpetersauren oder chlorsauren Salzen vorkommt, sind zu vermeiden, da unter diesen Umständen die Quecksilberverbindungen zersetzt werden, Quecksilber sich verflüchtigt.<sup>2)</sup>

§. 394. Hat man mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstört, so wird bei späterer Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber als schwarzes Schwefelquecksilber präcipitirt. Bevor der schwarze Niederschlag entsteht, sieht man die Flüssigkeit weiss oder gelb werden (Sulfochloride) und erst später den schwarzen Niederschlag auftreten. Nach Schneider fällt Schwefelwasserstoff

<sup>1)</sup> Ueber die Untersuchung des Cyanquecksilbers siehe das Nähere bei Gelegenheit des Cyans (§. 74).

<sup>2)</sup> Ueber die forensisch chemische Nachweisung des Quecksilbers ist einzusehen Schneider's Abhandlung in den Sitzungsberichten der mathem. u. naturwissensch. Klasse der Wiener Academie der Wissensch. Bd. 40, p. 239.

noch 0,02 Gramm Sublimat aus 4000 CC. Lösung, wenn auch erst nach einigem Stehen. Der Niederschlag bildet sich früher als der Arsenniederschlag. Da derselbe durch organische Substanzen verunreinigt fällt, so schlägt Riederer vor, ihn in Salzsäure mit etwas chlorsaurem Kali zu lösen, die Solution zu dialysiren und im Diffusate aufs Neue zu fällen.

Der Niederschlag des Quecksilbers muss vollständig ausgewaschen werden, um ihn von den Chloriden der Mutterlauge zu trennen. Er ist dann in Ammoniak und der Lösung von kohlensaurem Ammoniak unlöslich (Trennung von Arsen). In Schwefelammonium, namentlich warmem und überschüssigen Schwefel enthaltendem, löst er sich nur spurweise (Trennung von Antimon, Zinn, Gold<sup>1)</sup>), in Schwefelkalium und Schwefelnatrium dagegen leichter.<sup>2)</sup> Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration löst den gut ausgewaschenen Niederschlag nicht und dadurch kann er von Schwefelsilber, Schwefelblei, von Kupfer-, Wismuth- und Cadmiumsulfuret u. s. w. unterschieden werden; concentrirte Salzsäure löst beim Eindampfen, wenn auch schwierig. Leicht löslich ist das Schwefelquecksilber in Königswasser.

§. 395. Der Rückstand von der zur Trockne verdunsteten Lösung in Königswasser wird unter Zusatz von einem oder einigen Tropfen Salzsäure in Wasser aufgenommen (um etwa vorhandenes basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd in Lösung zu bringen). Die Lösung würde im Marsh'schen Apparate regulinisches Quecksilber in fein vertheiltem Zustande, aber keine flüchtige Quecksilberverbindung und also auch keine Gelegenheit zu einer Verwechslung mit Arsen oder Antimon geben.<sup>3)</sup> Die Lösung des Chlorides kann zu folgenden Proben angewendet werden:

1) Zu einer kleinen Menge derselben wird ein Tropfen von einer Zinnchlorürlösung gebracht. Anfangs weisser Niederschlag, später Reduction zu grauem Quecksilber. Overbeck konnte so noch bei 40 000 facher Verdünnung Quecksilber nachweisen<sup>4)</sup>, Schneider bei 50 000 facher.

2) In eine kleine Menge derselben, die nicht zu sauer sein darf, wird ein blanker Kupferstreifen gebracht, dessen oberes Ende man um eine Zinkstange gewickelt hat. Nach kurzer Zeit findet man das Kupfer weiss verquickt. Trocknet man vorsichtig und erhitzt dann den Kupferstreifen in einem Glasröhrchen, so setzt sich an den Wandungen desselben Quecksilber in kleinen Kügelchen ab (meist nicht als continuirlicher Beschlag). Ein solches Röhrchen mit dem

<sup>1)</sup> Vergl. u. A. Claus i. d. Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 129, p. 210 und namentlich das Referat über jenen Artikel von Fresenius, in dessen Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 3, p. 139.

<sup>2)</sup> Nach Weber besonders wenn kohlensaures Alkali zugegen ist.

<sup>3)</sup> Das im Apparate von Marsh reducirte Quecksilber derjenigen Portion, die man auf Arsen und Antimon geprüft hat, kann später vom Zink durch Abschleimmen oder vorsichtiges Erhitzen getrennt und weiter untersucht werden.

<sup>4)</sup> Archiv der Pharm., Bd. 109, p. 9. — Virchow's Archiv u. a. O.

Quecksilberbeschlage wird neben einer Probe des Schwefelwasserstoffniederschlag als *Corpus delicti* eingeliefert. Auch der Niederschlag, den Zinnchlorür (nach 1) giebt, kann getrocknet und dann in einem solchen Röhren erhitzt werden, wobei sich ebenfalls der Quecksilberanflug zeigen muss. Endlich kann man einen solchen Anflug auch direkt aus dem präcipitirten und später getrockneten Schwefelquecksilber durch Erhitzen mit Cyankalium und Soda erlangen. Die Zersetzung des Schwefelquecksilbers mit Cyankalium ist eine vollständige.<sup>1)</sup> Ueber die Unterschiede des Arsen- und Antimonbeschlages einerseits und des Quecksilberbeschlages andererseits möge dem bereits früher Gesagten Nachfolgendes hinzugefügt werden:

Eine kleine Menge desselben verflüchtigt, verbreitet keinen auffälligen Geruch.

An der Luft erhitzt, wird das Quecksilber als solches verflüchtigt, nicht oxydirt.

Lösung von unterchlorigsaurem Natron wirkt bei Abwesenheit freier Säure nicht auf Quecksilber.

Schwefelwasserstoffgas verwandelt nur oberflächlich in schwarzes Schwefelquecksilber, Schwefelammonium vollständig.

Joddämpfe verwandeln zu rothem krystallinischem Quecksilberjodid, welches beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder roth wird. Man nimmt diesen Versuch in einer kleinen Glasröhre (vergl. §. 360 — Erkennung der arsenigen Säure) vor, in der man zunächst eine Quecksilberverbindung reducirt und dann ein Körnchen Jod erhitzt, so dass die Dämpfe über den an den Wandungen haftenden Quecksilberbeschlage fortstreichen. Sollte das Jodid auch nach dem Erkalten gelb bleiben, so kann man durch geringe Erschütterung (Reiben mit einem Holzsplitter etc.) die Umwandlung in die rothe Modification einleiten. Siehe weiter in §. 396.

Der Beschlage von metallisch. Quecksilber löst sich schon in verdünnter Salpetersäure, anfangs zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches erst bei längerer Einwirkung überschüssiger concentrirter Säure zu Oxydsalz wird. Die Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff, wenn dieser im Ueberschusse vorhanden, weder gelben noch orange, sondern schwarzen Niederschlag.

3) Statt der in 2 genannten Methode wenden Kletzinsky, Schneider, Landerer u. A. die Smithson'sche Kette resp. andere electrolytische Methoden an. Ein Golddraht wird spiralig mit einem Zinnstreifen (Stanniol — H. Rose nimmt Eisendraht statt Stanniol) umwunden und in die schwach angesäuerte Flüssigkeit gebracht. Quecksilber schlägt sich theils auf dem Zinn (Eisen) nieder, theils befindet es sich auf dem Golde, und wird, wie oben beschrieben, durch Erhitzen später von diesen getrennt. Noch besser als Gold-Zinn soll nach

<sup>1)</sup> Vergl. H. Rose's Mittheil. in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 2, p. 2. Vergl. über Abscheidung mit Kupfer etc. auch Biewend in der Ztschr. f. anal. Chem. Jg. 22, p. 89 (1883).

van der Broek<sup>1)</sup> und Landerer Platin und Zinn wirken, auch hier soll sich nach van der Broek auf beiden Metallen das Quecksilber finden. Overbeck erhielt noch bei 48000facher Verdünnung Quecksilberreactionen mit der Smithson'schen Kette. Mayençon und Bergeret benutzen bei der Untersuchung von Harn und dergl. Platin und Eisen. Der mit Quecksilber überzogene Platindraht wird gewaschen, kurze Zeit in Chlorgas gebracht und dann über feuchtes, mit Jodkalium getränktes Papier gestrichen. Der entstehende rothe Strich verschwindet mit überschüssigem Jodkalium. Empfindlichkeitsgrenze 1 : 100000 bis 1 : 150000. Siehe weiter in §. 396.

Hat man noch etwas von der obigen Quecksilberchloridlösung übrig, so kann man auch folgende Versuche anstellen, die übrigens lange nicht so genau als die vorigen sind.

4) Ein Theil mit Kali versetzt, muss gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd geben, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels sehr wenig löslich ist.

5) Eine Probe mit Jodkalium versetzt, bildet rothen Niederschlag von Jodid, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels farblos löst.

6) Eine Probe giebt mit Aetzammoniak weissen Niederschlag von Chlorquecksilberamid.

§. 396. Sind nur sehr geringe Mengen von Quecksilber zu erwarten, so unterwerfe man die mit chlorsaurem Kali und Salzsäure vorbereitete Flüssigkeit direkt der gleich zu besprechenden Probe nach Ludwig etc. oder der Electrolyse. Schneider hat bei Anwendung einer Smee'schen Säule von 6 Elementen, wenn als Anode ein 4 Centim. langes und 1 Centim. breites Platinblech, als Kathode aber ein Golddraht von 1 Millimeter Dicke, der nach unten keulenförmig bis zu 2 Millimeter Durchmesser verdickt war, dienen, 0,005 Gramm Sublimat in 1500 CC. Flüssigkeit innerhalb 36 Stunden aufgefunden. Dass die Methode inzwischen noch verbessert worden, geht aus folgendem hervor:

Ludwig<sup>2)</sup> hat als Fällungsmittel für das Quecksilber Zink (Zinkstaub) angewendet, und dasselbe auch direkt auf Harn oder die mit Salzsäure und Kaliumchlorat vorbereitete Flüssigkeit wirken lassen (auf 500 CC. Harn ca. 3 Grm. Zinkstaub). Das nach  $\frac{1}{2}$  Minute langer Einwirkung bei 50°—60° mit Wasser gewaschene Zink wird bei 60° getrocknet, in eine 8—10 Millim. weite, schwer schmelzbare Glasröhre gebracht. Dann wird ein Asbestbausch, dann eine Schicht grobkörniges Kupferoxyd, endlich trockener Zinkstaub und noch ein Asbestpfropf so eingeführt, dass zwischen dem quecksilberhaltigen Zink und dem Asbest ein kleiner Zwischenraum bleibt. Die Röhre wird oben in eine 1—1,5 Millim. weite Capillare ausge-

<sup>1)</sup> Journal f. prakt. Chemie. Bd. 86, p. 245. Van der Broek ist mit Schneider (a. a. O.) über die Erklärung des Vorganges nicht ganz einer Meinung. Vergl. hierüber Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chemie. Jahrg. I, p. 512.

<sup>2)</sup> Wiener med. Jahrb. Jg. 1877 und 1880. Siehe auch Nega im Chem. Ctrbl. Jg. 1884, p. 498.

zogen, am oberen Ende mit einer kleinen wulstförmigen Erweiterung zur Befestigung eines Kautschukrohres versehen. Die so vorbereitete Röhre wird horizontal gelegt, etwas geklopft, damit sich über dem Zink etc. eine kleine Rinne bildet, zuerst so erhitzt, dass das vordere reine Zink und Kupferoxyd heiss (aber ersteres nicht geschmolzen) werden und erst dann allmählig auch das quecksilberhaltige Zink erwärmt wird. Nach 10—15 Minuten langem Erhitzen des letzteren findet man das Quecksilber in der Capillare. Dann sprengt man die Röhre kurz vor derselben ab, bringt in die dadurch gebildete trichterförmige Erweiterung etwas Jod, saugt am anderen Ende mittelst eines am Kautschukschlauch befestigten Aspirator Luft und mit dieser Joddampf durch die Capillare, bis sich Jodquecksilber gebildet hat.

Fürbringer<sup>1)</sup> hat bei dem Ludwigschen Verfahren Zink durch Messingwolle ersetzt. Da diese Methoden sehr häufig bei der Untersuchung von Harn auf Quecksilberverbindungen verwendet werden, so bemerken Wolff und Nega, dass bei direkter Bearbeitung des Harns nach denselben in 1 Lit. ca. 1 Milligr. Quecksilber erkannt werden könne. Empfindlicher wäre die Reaction noch, wenn zunächst org. Substanzen durch etwa 2—3 stündiges Erwärmen mit (pro Liter etwa 5 Grm.) Kaliumchlorat und Salzsäure zerstört, dann die Flüssigkeit auf  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{1}{3}$  concentrirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt würden und wenn erst mit dem so erhaltenen Schwefelquecksilber nach Wiederlösen in Königswasser und ca. 300 CC. Wasser durch den Versuch mit Kupfer etc. — sie empfehlen 3—4 Kupferstreifen, welche zuvor in Wasserstoff ausgeglüht wurden und welchen man eine Breite von 5 Millim. und eine Länge von 8—10 Ctm. gebe — bei 80° das Quecksilber isolirt werde. Die Kupferstreifen sollen später mit Kalilauge, dann mit abs. Alkohol gewaschen, mit Filtrirpapier abgeputzt, bei 70°—80° getrocknet, endlich in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt werden. Das Quecksilbersublimat wird dann schliesslich mit Jod behandelt. Alt<sup>2)</sup> hat in Wasserlösung, die er zuvor auf 60° unter Zusatz von Salzsäure erhitzt, dann abgekühlt, später wieder erwärmt hatte, durch einen Zink-Kupferstreifen in 100 CC. noch 0,000002 Grm. Quecksilber nachgewiesen. Bei Harn wäre die Empfindlichkeit nicht so gross gewesen, wenn man nicht die org. Substanzen zuvor zerstört hätte. Letzteres führt Witz durch Kochen mit Salzsäure (auf 500 CC. Harn 10 CC.) und conc. Lösung von Kaliumhypermanganat aus (15—20 CC.). Die entfärbte Flüssigkeit lässt er sehr langsam durch ein Glasrohr fließen, in dem sich eine Kupferspirale befindet, welche schliesslich ähnlich wie der Kupferstreifen behandelt wird.

Zur electrolytischen Untersuchung der mit chlorsaurem Kali und

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anal. Chem., Jg. 1878, p. 526, ferner Güntz ib. p. 57, Teubner ib. Jg. 1880, p. 198, Paschkis ib. Jg. 1883, p. 295, Lehman ib. Jg. 1882, p. 472, Jg. 1884, p. 109, Wolff und Nega, Ph. Centr., Jg. 1886, Nr. 32.

<sup>2)</sup> Schweiz. Wochenschr. f. Pharm., Jg. 1887, p. 409. Vergl. auch Almén im Arch. d. Pharm., Jg. 1886, p. 1031.

Salzsäure vorbereiteten Flüssigkeiten ist es, wenn es sich um grössere Mengen Flüssigkeit handelt, empfehlenswerth, eine Bunsen'sche Batterie von 3—4 Elementen, resp. einen galvan. Apparat von gleicher Stromstärke anzuwenden. Als Kathode, an welcher sich das Quecksilber abscheiden soll, wählt man einen Goldstab von ca. 2 Mm. Dicke und 6—10 Ctm. Länge, als Anode einen etwa gleichdicken Platindraht. Man lässt in der Regel beide 2—4 Ctm. von einander entfernt bleiben und den Versuch 24—48 Stunden andauern. Die quecksilberhaltige Goldkathode wird dann mit Wasser gut abgespült, sorgfältig wieder getrocknet und endlich in einem längeren Glasrohr (ca. 20 Ctm.) von nicht mehr als 5 Mm. Lumen, welches unten zugeschmolzen und oben in eine dünne Spitze ausgezogen ist, erhitzt, bis alles Quecksilber vom Goldstabe verflüchtigt wurde, wobei man sich bemüht, den Anflug ca. 3—4 Ctm. über die Stelle, bis an welche die Spitze des Goldstabes reicht, zu bringen. Dann wird das Glasrohr dicht unter der Stelle, wo sich der Quecksilberanflug befindet, abgeschmolzen, etwas Jod in die Röhre gebracht, auch das andere Ende derselben zugeschmolzen und das Jod durch vorsichtiges Erwärmen über einer kleinen Flamme bis zum Quecksilber getrieben. Hat man einen Ueberschuss von Jod in die Röhre gebracht, so ist dieser, nachdem das Rohr wieder an beiden Enden geöffnet worden, durch sehr schwaches Erwärmen und Ausblasen zu entfernen.<sup>1)</sup> Schmidt hat so mit 0,0005 Grm. Hg Cl<sup>2</sup> in 500 CC. Wasser die Reaction erhalten, desgl. bis zu 0,00005 Gr. Hg Cl<sup>2</sup> in 89 Grm. Speichel oder Harn dargethan. Noch kleinere Mengen hat Wolff mittelst eines von Krüss in Hamburg fabricirten Apparates abgeschieden, dessen Beschreibung im Repert. f. anal. Chemie Jg. 1883 No. 8 nachgesehen werden möge. Wolff benutzt als Kathode einen Pinsel aus vergoldeten Silberfäden, an dem er innerhalb 4—5 Stunden die Quecksilberlösung einigemal langsam vorüberfließen lässt.

Speciell für den Fall, dass Harn auf Quecksilber untersucht werden soll, ist noch eine Methode von Mayer<sup>2)</sup> empfohlen, bei welcher  $\frac{1}{2}$ —1 Liter Harn eingedampft, der Rückstand mit einer Mischung aus 30 Grm. trockenen Kalkhydrats und 15—20 Grm. ungelöschten gepulverten Kalks gemengt und das fein gepulverte Gemenge derart in eine 50—60 Ctm. lange, 3—3 $\frac{1}{2}$  weite, an einem Ende stark verjüngt ausgezogene Glasröhre gebracht werden soll, dass anfangs zunächst der Verjüngung ein lockerer Asbestpfropf, dann eine Mischung aus ca. 15 Grm. Kalkhydrat und 10 Grm. ungelöschten Kalk, dann der mit Kalk gemengte Harnrückstand, weiter eine Mischung von 15 Grm. Kalkhydrat und 10 Grm. ungelöschten Kalk und endlich ein 3—4 Ctm. langer, dichter Asbestpfropf kamen. Diese Glasröhre wird durch Asbest annähernd luftdicht mit ihrem verjüngten Ende in einer 50 Ctm. langen Verbrennungsröhre befestigt,

<sup>1)</sup> Vergl. Schmidt a. a. O. Siehe auch Lazarevic, „Exp. Beitr. z. Wirkung des Quecksilbers“. Diss. Berlin 1879.

<sup>2)</sup> Med. Jahrbücher, Jg. 1877, H. 1 und Ztschr. f. anal. Chem., B. 17, p. 403.

welche ca. 15 Ctm. von der Verbindungsstelle einen lockeren Asbestpfropf, dann eine Schicht Kupferoxyd enthält. Beide Röhren werden mit Kupferblech umwickelt und in einen Verbrennungsofen gelegt, die Verbrennungsröhre mit einem Aspirator verbunden und darauf die dickere Röhre, von hinten angefangen, so stark erhitzt, dass das Kalkhydrat sein Wasser noch nicht verliert, während ein anfangs stärkerer, später schwächerer Luftstrom durch den Apparat geht. Nach beendigter Destillation wird die dicke Röhre entfernt, das Verbrennungsrohr von beiden Enden mit Kupferoxyd gefüllt, mit einer Vorlage versehen und erhitzt. In letzterer soll sich reines Wasser und Quecksilber in Tropfenform ansammeln, welches nach möglichster Trennung von ersterem in Jodid umgewandelt wird. Wegen der Einzelheiten des Versuches verweise ich auf das Original.

§. 397. Hat man auf dem besprochenen Wege die Anwesenheit von Quecksilber dargethan, so entsteht nun die weitere Frage, ob in der That dieses die Ursache einer Vergiftung abgeben konnte. Letzteres wird in den wenigsten Fällen vom Chemiker beantwortet werden können, da selbst, wenn es gelänge, so grosse Mengen von Quecksilberchlorid nach der erst besprochenen Methode abzuscheiden, dass diese sicher tödtlich gewirkt hätten, immer die Frage zu beantworten bleibt, ob das Gift in der That als Quecksilberchlorid, oder in der Form eines ihm ähnlich wirkenden Präparates in das Object gelangte, oder in der Form eines milder wirkenden. Solche Fragen würden vom Chemiker nur dann gelöst werden können, wenn es gelänge, unzweideutig auf mechanischem Wege von der Substanz abzuscheiden, dies wird am ersten allerdings noch bei Calomel, Schwefelquecksilber, Jodquecksilber, auch vielleicht metallischem Quecksilber gelingen. Jedenfalls bleibt bei Entscheidung solcher Fragen die Hauptaufgabe dem Mediciner vorbehalten, der seine Argumente aus dem Verlaufe der Krankheit, eventuell aus dem Sectionsbefunde schöpft.

§. 398. Ueber die Eigenschaften des Quecksilbers und seiner Verbindungen, soweit dieselben nicht bereits im Vorausgehenden erörtert sind, möge hier folgendes Platz haben.

Metallisches Quecksilber siedet bei 360° C., sein Dampf ist farblos. Das spec. Gewicht des flüssigen Quecksilbers ist gleich 13,596. Bei - 40° wird es starr.<sup>1)</sup>

Mit vielen Metallen geht das Quecksilber in Legirung (Amalgam, von der es bei genügend hoher Temperatur wiederum abgegeben wird, und von denen einzelne für die Technik grosse Bedeutung erlangt haben (Zinnamalgam zum Belegen der Spiegel, Goldamalgam zum Vergolden und als Plombe für hohle Zähne, Amalgam mit Kadmium, Zinn, Kupfer, Silber etc. ebenfalls als Zahnplomben<sup>2)</sup> etc.).

<sup>1)</sup> Die graue Haut, welche sich bei längerer Berührung des Quecksilbers mit Luft von gewöhnlicher Temperatur bildet, entsteht vorzugsweise, wenn fremde begleitende Metalle (Blei, Wisnuth etc.) vorhanden sind.

<sup>2)</sup> Was die Frage anbetrifft, ob solche Plomben gesundheitsgefährlich, so kann dieselbe wohl verneint werden, da erstens in ihnen nur sehr geringe Mengen Quecksilber vorhanden sind, dann aber dieselben nur verhältnissmässig geringe Oberfläche besitzen, also in gegebenen Zeiträumen nur äusserst geringe Mengen von Quecksilber abgeben würden, auch das Quecksilber meist durch die Berührung mit den fremden Metallen widerstandsfähiger gegen lösende Eintüsse

Weder luftfreies noch lufthaltiges Wasser zeigen irgend welche Wirkung auf Quecksilber. Reine Salzsäure wirkt selbst in kochendem Zustande nicht darauf, ebenso verdünnte Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt unter Entwicklung von schwefliger Säure in Sulfat des Quecksilberoxyduls, respective Quecksilberoxydes. Verdünnte Salpetersäure löst zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches beim Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure zu Oxydsalz wird. Chlor verwandelt, wenn es im Ueberschusse vorhanden ist, in Chlorid, wenn Quecksilber im Ueberschusse, zu Chlorür. Alkalische Laugen wirken nicht auf Quecksilber.

In den Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul (und anderen Oxydulsalzen des Quecksilbers) bringt:

Kali und Natron, auch Kalk und Baryt einen schwarzen Niederschlag von Oxydul hervor,

Ammoniak ebenfalls schwarzen Niederschlag (*Mercurius solubilis Hahnemanni*).

Kohlensaures Natron oder Kali verursacht gelben, bald schwarz werdenden Niederschlag.

Lösliche Phosphate und Chloride (auch Salzsäure) weisse Niederschläge. Der Niederschlag mit Chloriden (*Calomel*) ist amorph, auch unlöslich in Ammoniak; er soll noch bei 80,000 facher Verdünnung hervortreten.

Gelbes Blutlaugensalz liefert weissen gelatinösen Niederschlag,

Roths Blutlaugensalz rothbraunen Niederschlag,

Jodkalium gelbgrünen Niederschlag.

Chromsaures Kali rothbraunen Niederschlag, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird derselbe lebhaft roth.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben schwarzen, in letzterer Flüssigkeit sehr wenig löslichen Niederschlag.

Zinnchlorür fällt anfangs wie die übrigen löslichen Chloride, *Calomel*, das allmählig zu Quecksilber reducirt wird.

Kupfer, in die Lösung gebracht, überkleidet sich mit grauer Schicht von regulinischem Quecksilber (siehe in § 358 unter „Methode von Reinsch“ und § 395, 2. Wenn man ursprünglich die Fällung mit Kupfer in dem einfachen Salzsäureauszuge von Speisen und Organen anstellen liess, so ist das für viele Fälle unzulässig. Hahnemann behauptet mit Recht, dass Salzsäure allein gar nicht alles, in organischer Substanz gebundene, Quecksilber in Lösung führt und wir wissen auch, dass in der Lösung vorhandene organische Stoffe die Abscheidung des Quecksilbers hindern.

Alle Oxydulverbindungen, im trockenen Zustande mit Cyankalium und Soda oder mit Kalk im Glasröhrchen erhitzt, geben Quecksilberbeschlag.

Das salpetersaure Quecksilberoxyd und die sonstigen löslichen Verbindungen des Quecksilberoxydes (*Quecksilberchlorid* etc.) geben ausser den in § 395 angezeigten noch folgende Reactionen.

Mit kohlensauren oder sauren kohlensauen Alkalien entsteht ein rothbrauner Niederschlag. (In *Quecksilberchloridlösungen* mit sauren kohlensauren Alkalien ein weisser Niederschlag, in Lösungen von Cyanid entsteht kein Niederschlag.)

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak geben weissen (in Cyanidlösungen keinen) Niederschlag (*Hydrargyrum praecipitatum album*).

Lösliche Phosphate und Oxalsäure fällen weisse Niederschläge (die aber in einer *Quecksilberchloridlösung* nicht entstehen).

Salzsäure und Chloride geben keinen Niederschlag,

Gelbes Blutlaugensalz weissen gelatinösen Niederschlag, bald blau werdend,

Roths Blutlaugensalz gelben Niederschlag (entsteht in einer *Quecksilberchloridlösung* nicht).

Chromsaures Kali giebt rothen Niederschlag.

— wird (wenigstens bei Zinn und Cadmium). Dagegen ist der Fall denkbar, dass einmal, wo in einem gerichtlichen Falle Quecksilber nachgewiesen, die Frage aufgeworfen wird, ob dies nicht einer verethluchten Plombe entstamme. Es müssten dann auch noch die anderen Bestandtheile der Plombe nachweisbar sein.

Kupfer und Zinnchlorür wirken analog wie beim Oxydul (d. h. letzteres fällt zunächst weisses Chlorür, dann Quecksilber).

Gegen Cyankalium verhalten sie sich den Oxydulverbindungen analog. Beim Erhitzen mit demselben werden auch Quecksilbersulfid und Jodid völlig reducirt, was beim Erhitzen mit Soda oder Kalk allein nicht der Fall ist.

Die mechanischen Gemenge, in denen fein vertheiltes Quecksilber vorhanden (Ungt. Hydrargyri cin., Blue pils etc.), lassen unter dem Mikroskope dieses an seiner Kugelchenform erkennen.

Quecksilberoxyd kommt in zwei verschiedenen Modificationen vor, einer rothen, auf trockenem Wege dargestellten, und einer gelben, durch Präcipitation gewonnenen. Beide sind in Wasser sehr schwer löslich, aber nicht ganz unlöslich. Beim Erhitzen für sich werden sie dunkler, beim Erkalten nehmen sie ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Stärkere Hitze zerlegt sie in Quecksilber und Sauerstoff; auch am Lichte werden sie (namentlich schnell das gelbe) partiell zerlegt. In ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel zeigen sich beide verschieden. Gelbes Oxyd wird von den meisten Säuren weit leichter gelöst als rothes; ganz besonders auffällig ist die Leichtlöslichkeit des ersteren in wässriger Phosphorsäure, Essigsäure etc. Oxalsäure verwandelt das gelbe Oxyd sofort in weisses Oxalat, das rothe nicht und eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid giebt mit gelbem Oxyd beim Erhitzen schwarzes Oxychlorid, während rothes Oxyd unverändert bleibt.

Das Quecksilberoxydul ist schwarz, es wird am Lichte und in der Wärme leicht zu Oxyd und metallischem Quecksilber zerlegt. Das schwarze Hahnemann'sche Quecksilberpräcipiat entlässt beim Erwärmen Ammoniak.

Quecksilbersulfid kommt krystallinisch (Rhomböeder, meist aber nur strahlig krystallinisch) als Zinnober vor, es besitzt schön rothe Farbe und grosse Widerstandsfähigkeit gegen lösende Substanzen. Ausserdem ist eine amorphe schwarze Modification, die etwas weniger Widerstand gegen lösende Stoffe leistet, vorhanden.<sup>1)</sup> Cyankalium reducirt sie, wie bereits gesagt, vollständig. Das beste Lösungsmittel für beide Sulfide ist Königswasser, in dem sich das schwarze leichter als das rothe löst. In der Lösung findet sich Schwefelsäure. Auch Schwefelnatrium löst sie. Mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak wird Zinnober sofort schwarz, was zur Unterscheidung von anderen rothen Mineralfarben dienen kann. Die sonstigen Reactionen des Schwefelquecksilbers sind bereits im Vorangegangenen erörtert worden (§. 394).

Quecksilberchlorür (Calomel) kommt ebenfalls in zwei verschiedenen Zuständen, in krystallinischer und in amorpher Form vor. In Wasser und Alkohol sind sie unlöslich; in der Hitze unverändert flüchtig zu farblosem Dampfe, ohne vorher zu schmelzen. Unter Einfluss des Lichtes werden beide allmählig reducirt. Cyankalium, auch Soda, Kalk etc. reduciren sie. In verdünnten Säuren sind sie schwer löslich, concentrirte kochende Salzsäure, auch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure löst, erstere indessen nur theilweise, indem zugleich Quecksilber abgeschieden wird. Die hier entstehenden Lösungen enthalten eine dem Oxyde analoge Verbindung. Auch einige Salzlösungen zersetzen mit der Zeit in ähnlicher Weise (selbst Kochsalz). Chlor wandelt in lösliches Chlorid um, Jod und Brom wirken ebenfalls so ein, dass eine dem Oxyde correspondirende Verbindung entsteht. Lösungen von Alkalihydraten und Alkalicarbonaten, Kalk- und Barytwasser verwandeln in schwarzes Oxydul. Ammoniak liefert schwarzes unlösliches Quecksilberchlorür-Ammoniak.

Quecksilberchlorid ist farblos krystallinisch. Es schmilzt gegen 265° C. und siedet bei 293<sup>o</sup>, indem es unverändert sublimirt. Es ist in Wasser (in warmem weit leichter als in kaltem), in Alkohol und Aether löslich. Gegen-

<sup>1)</sup> Das in der Medicin angewendete sogenannte schwarze Schwefelquecksilber wird durch Zusammenreiben von Quecksilber mit überschüssigen Schwefelblumen bereitet. Das Präparat kann als aus Kugelchen von Schwefelblumen bestehend angesehen werden, die auf ihrer Oberfläche mit einer Schicht Schwefelquecksilber überkleidet sind. Das Hydrargyrum stibiato-sulfuratum ist ein mechanisches Gemenge aus grauem Antimonsulfuret und diesem officinellen Schwefelquecksilber.

wart von Chlorammonium und Alkalimetallchloriden macht es in Wasser leichter löslich (weil Doppelchloride entstehen). Beim Verdunsten wässriger Lösungen verflüchtigen sich Spuren des Chlorides. Die wässrige Lösung reagirt sauer, sie erleidet bei längerem Aufbewahren am Lichte Zersetzung zu Chlorür, Salzsäure und Sauerstoff. Wegen der fäulnishemmenden Wirkung des Chlorides wird dasselbe in durchaus tadelnswerther Weise der Tinte zugesetzt. Eisenbahnschwellen, mit Sublimatlösung getränkt, später als Brennmaterial verbraucht, haben einige Male Schaden gebracht. — Salpetersaures Silberoxyd zerlegt Quecksilberchloridlösung, indem Chlorsilber fällt. Die sonstigen Reactionen einer Lösung gehen aus dem vorher Gesagten hervor. Das Hydrargyrum praecipitatum album der Pharmacopöen ist in Wasser schwer löslich, wird aber von demselben allmählig zersetzt. Beim Erhitzen wird es partiell zerlegt, wobei u. a. auch Ammoniakdämpfe entwickelt werden. Deutlicher noch kann Ammoniak nachgewiesen werden, wenn man mit Kali oder Kalk erhitzt, wobei zugleich Quecksilber verflüchtigt wird (§. 23).

Salpetersaures Quecksilberoxydul krystallisirt in farblosen monoklinischen Krystallen. In Wasser ist es nicht gerade leicht löslich. Es geht in wässriger Lösung allmählig in Oxyd über. Verdünnte wässrige Lösung scheidet Niederschläge von basischem Salz ab. Das salpetersaure Quecksilberoxyd krystallisirt in rhombischen Tafeln; es ist in wenig Wasser löslich, giebt aber beim Verdünnen der Lösung Niederschläge von gelbem basischem Salz (namentlich wenn durch Lösen des rothen Oxydes in Salpetersäure bereitet).

§. 399. Quantitative Bestimmung des Quecksilbers kann entweder so geschehen, dass man metallisches Quecksilber, oder dass man Quecksilberchlorür, oder endlich Quecksilbersulfid darstellt und diese wägt.

Die erstere Aufgabe kann sowohl auf trockenem als auf nassem Wege gelöst werden.

In Bezug auf die Methode auf trockenem Wege, die wegen der kleinen Mengen, welche in der Regel bei den uns beschäftigenden Untersuchungen vorhanden sind, wohl selten zur Anwendung kommen wird, will ich auf Mittheilungen von Erdmann und Marchand<sup>1)</sup>, König<sup>2)</sup> und auch H. Rose<sup>3)</sup> verweisen.

Zur Bestimmung des Quecksilbers auf nassem Wege bedient man sich der salpetersäurefreien Lösungen, die man mit etwas Salzsäure versetzt und die man kurze Zeit, mit genügender Menge Zinnchlorürlösung gemischt, kocht und dann erkalten lässt. Man wäscht den Niederschlag durch Decantiren aus, bringt in ein Schälchen oder einen Porzellantiegel, erwärmt, wenn das Quecksilber noch nicht zusammengeflossen sein sollte, am besten unter Zusatz von etwas Salzsäure und Zinnchlorür, trocknet, soweit es geht, vorsichtig mit Filtrirpapier und endlich über Schwefelsäure, bis bei mehrmals vorgenommenen Wägungen constantes Gewicht beobachtet worden.

Die Bestimmung als Quecksilberchlorür kann in allen Lösungen, die nur Oxydulsalz enthalten, direct vorgenommen werden. Oxydhaltige Lösungen müssen durch phosphorige Säure zu Oxydullösungen

<sup>1)</sup> Journal f. prakt. Chemie, Bd. 31, p. 385.

<sup>2)</sup> Ibid. Bd. 70, p. 64.

<sup>3)</sup> Poggendorff's Annal. d. Phys., Bd. 110, p. 546.

reducirt werden.<sup>1)</sup> Die Fällung geschieht, da Gegenwart freier Säure nicht schadet, mittelst Salzsäure. Hat man Oxydlösungen (die übrigens Salpetersäure enthalten dürfen), so lässt man mit der phosphorigen Säure in der Kälte, oder doch nur bei mässiger Wärme 12 Stunden lang stehen, filtrirt dann auf vorher getrocknetem und tarirtem Filter das Quecksilberchlorür ab, trocknet dieses mit dem Filter bei 100° C. und wägt. 100 Theile enthalten 84,95 Theile Quecksilber.

Die Bestimmung als Quecksilbersulfid nimmt man in Oxydlösungen vor. Ist zugleich Oxydul vorhanden, so wird dieses durch Zusatz von etwas Chlorwasser in die dem Oxyd analoge Verbindungsform übergeführt. Man leitet Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit damit gesättigt, lässt absetzen, filtrirt durch ein vorher getrocknetes und tarirtes Filter, trocknet mit diesem bei 100° C. und wägt. Hat man Ursache anzunehmen, dass Schwefel beigemischt ist, so kann man kleine Mengen desselben durch Schwefelkohlenstoff entfernen. Grössere Mengen nimmt man durch Auswaschen mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron fort.<sup>2)</sup> Vergl. auch §. 395 den Vorschlag Riederer's.

Ueber volumetrische Bestimmung des Quecksilbers ist einzusehen Fresenius „Anleit. zur quant. Analyse“.

§. 400. Die Möglichkeit, das Quecksilber aus saurer Lösung der Oxydulsalze in Form von Chlorür zu fällen, bietet ein gutes Mittel, dasselbe von Arsen, Antimon und Zinn zu trennen. Von Gold gelingt die Trennung durch die Flüchtigkeit des regulinischen Quecksilbers.

## S i l b e r.

§. 401. Zufällige Vergiftungen mit Silberverbindungen, welche zu arzneilichen, cosmetischen oder technischen Zwecken (Photographie, galvanische Versilberung, Merktinte für Wäsche) bestimmt waren, sind hier vorzugsweise zu berücksichtigen. In verbrecherischer Absicht werden selten Silberpräparate zu Vergiftungen benutzt worden sein. Auch hier vereiteln der metallische Geschmack, den die gewöhnlich zugänglichen Silbersalze besitzen, in den meisten Fällen Vergiftungsversuche. Ueberhaupt sind Vergiftungen mit Silber selten genau beobachtet. Unter den Präparaten dieses Metalles, die hier besondere Beachtung verdienen, steht das salpetersaure Silberoxyd oben an. Zum Färben der Haare wird vielfältig eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak angewendet, zur galvanischen Versilberung eine Doppelverbindung von Cyansilber und Cyankalium (Argentine ebenso zusammengesetzt).

§. 402. Das Silber ist durch grosse Verwandtschaft einer-

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annal., Bd. 3. p. 529. Die dazu nothwendige phosphorige Säure braucht nicht rein zu sein, man stellt dieselbe durch Zerfliessenlassen von Phosphor an atmosphärischer Luft dar.

<sup>2)</sup> Löwe, Journal f. prakt. Chemie, Bd. 77, p. 73.

seits zum Chlor, dann aber auch andererseits zu den Albuminaten charakterisirt,<sup>1)</sup> Es kommt ferner dem Golde nahe in der Neigung regulinische Form anzunehmen, derzufolge seine Verbindungen selbst schon unter Einfluss des Lichtes leicht reducirt und zu einer Quelle freier Säuren und activen Sauerstoffs werden können. Neben der Neigung des Silbers, sich mit Chlor zu verbinden, ist auch seine grosse Verwandtschaft zum Schwefel beachtenswerth. Sowohl das Chlorid als das Sulfid sind in Wasser und verdünnten Säuren sehr schwer löslich. Das Chlorid wird bei Gegenwart anderer löslicher Chloride, namentlich der Alkalichloride, leichter löslich. Auch in Flüssigkeiten, die freies Ammoniak enthalten, löst es sich. Ob metallisches Silber oder Schwefelsilber im Körper gelöst werden kann, muss dahin gestellt bleiben. Chlorsilber und Jodsilber werden mit Hilfe von Chloriden, Albuminaten und Ammoniak theilweise innerhalb des Körpers in Lösung gelangen, theilweise indessen auch voraussichtlich in Silber oder Schwefelsilber verwandelt und als solche aus dem Körper geschafft. Man hat die grauen Färbungen, die man nach Gebrauch von Silber an den Wandungen des Darmes beobachtet hat, dem Schwefelsilber und metall. Silber zugeschrieben. Im Cyansilber ist die Wirkung des Silbers mit der des Cyans combinirt.

§. 403. Ueber die Veränderungen, welche im Körper bei Silbervergiftungen vor sich gehen, verdanken wir Riemer<sup>2)</sup>, Rozsahegyi<sup>3)</sup>, Fragstein<sup>4)</sup>, Jacobi<sup>5)</sup>, Krysimski<sup>6)</sup> u. A. Mittheilungen. Bei innerlicher Anwendung grösserer Mengen von löslichen Silbersalzen tritt leicht Erbrechen ein. Sollte einmal Silbervergiftung mit tödtlichem Ausgange erfolgen, so wird man erwarten dürfen, die Schleimhäute des Magens wesentlich verändert, und je nach der verflossenen Zeit im mehr oder minder weit vorgeschrittenen Zustande der Entzündung zu treffen. Graue Färbung der Schleimhäute wird sich vorzugsweise in den unteren Theilen des Darmes finden. Dass ein Uebergang, wenigstens eines Theiles des genossenen Silbersalzes ins Blut erfolge, ist durch Bogolowsky bewiesen.<sup>7)</sup> Er macht eine durch das Silber erfolgende Zersetzung des Haemoglobins wahrscheinlich. Ueber das Verhalten der Leber, auch in Betreff eines Ueberganges in den Harn sind wir insofern unterrichtet, als Bogolowsky nachgewiesen, dass bei mit Silberpräparaten vergifteten Kaninchen der (oft eiweisshaltige) Harn und der Inhalt der (stark gefüllten) Gallenblase Silber enthielten. Rozsahegyi hat es auch nach Subcutananwendung im Harn

<sup>1)</sup> Ueber die Albuminatverb. des Silbers siehe eine Arbeit von Lieberkühn. Müller's Arch. 1848, p. 285, sowie auch Emerson F. Reynolds in the Journal of the royal Dublin Society, 1864, No. 21, p. 249 (Auszug in Schmidt's Jahrbüchern, Bd. 127, p. 1). Vergl. auch Loew im Arch. d. Pharm. Jg. 1885, p. 112.

<sup>2)</sup> Jahresb. f. Toxicol. u. Pharm. Jg. 1875, p. 432 u. Jg. 1876, p. 607.

<sup>3)</sup> Ibid. Jg. 1877, p. 538 u. Jg. 1878.

<sup>4)</sup> Berl. Klin. Wochenschr. Jg. 1877.

<sup>5)</sup> Arch. f. exper. Path. u. Pharm. Jg. 1878, Bd. 9, p. 289.

<sup>6)</sup> „Ueber den heutigen Stand der Argyrieffrage“. Dissert. Dorpat 1886.

<sup>7)</sup> Arch. f. path. Anatomie, Bd. 46, p. 409.

und Darmkoth aufgefunden. Eine Ablagerung von Silber in den Nieren, Nebennieren und dem Plexus choroideus beobachtete Lionville auch bei einer Frau, welche 5 Jahre vor dem Tode Höllesteinkur durchgemacht hatte.<sup>1)</sup> Auch Mayençon und Bergeret haben dargethan, dass das bei Menschen und Kaninchen gereichte Silbersalz sich schnell im Körper verbreitet und langsam durch Harn und Faeces wieder ausgeschieden wird.<sup>2)</sup> Der jüngere Orfila will bei Thieren noch monatelang nach innerlicher Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd Silber in der Leber nachgewiesen haben. Ob bei äusserlicher Anwendung grösserer Mengen Silbersalz Aufnahme ins Blut erfolgt, ist noch nicht entschieden. Jedenfalls wird ein solcher Nachweis erst dann stattfinden können, wenn sehr bedeutende Mengen angewendet worden sind, da sowohl Epidermis, wie Cutis, Muskelfleisch etc. grosse Mengen Silber zu unlöslichen Albuminatverbindungen binden, die später nach Aussen abgestossen werden.

Für chronische Silbervergiftungen, wenn sie einmal vorkommen sollten, würde noch zu beachten sein, dass bei ihnen allmählig sich in der Haut eine eigenthümliche blaue Färbung zeigt, welche voraussichtlich von dort abgelagerten Silberverbindungen herrührt, und die selbst nach Verlauf vieler Jahre nicht wieder schwindet.

§. 404. Die bei äusserlicher Anwendung von Höllestein entstehenden schwarzen Färbungen der Haut (Höllesteinflecken) sind als solche unverkennbar. Von Tintenflecken unterscheiden sie sich dadurch, dass sie mit verdünnten Säuren (Schwefelsäure etc.) nicht, wohl aber, mit Cyankaliumlösung oder einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron betupft, heller werden oder gänzlich schwinden.<sup>3)</sup> Von Flecken, die durch Buchdruckerschwärze entstanden sind, sind sie dadurch leicht zu unterscheiden, dass sich diese mit Fett (Mandelöl etc.) erweichen und theilweise abreiben lassen.

§. 405. Käme dem Gerichtschemiker einmal die Frage vor, ob die Haare einer Person mit Silbersalzen schwarz gefärbt sind, so wird er sich zu erinnern haben, dass auf ihnen Silber abgelagert sein muss. Es wird dann nicht schwer sein, schon aus der Asche von nicht allzuviel Haaren deutliche Reactionen des Silbers zu erlangen.

§. 406. Betreffend die Abscheidung der Silberverbindungen aus Gemengen mit organischen Stoffen ist zu bemerken, dass das Metall erst dann nachweisbar wird, wenn die Albuminate zerstört sind. Ausserdem ist nun ferner zu beachten, dass selbst in ziemlich stark sauren Flüssigkeiten Silberchlorid sehr schwer löslich ist. Erst in Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration lösen sich einigermaßen grössere Mengen des Chlorides, und auch diese werden zum grössten Theil ausgefällt, sobald man mit Wasser verdünnt. Da nun

<sup>1)</sup> Gaz. méd. de Paris. Jg. 1868, No. 39.

<sup>2)</sup> Journ. de l'anatomie et de la physiolog. Jg. 1873, p. 389. Vergl. auch Tschisch Arch. f. path. Anat., Bd. 100 (1885), p. 147.

<sup>3)</sup> Auch wo sie auf Wäsche vorkommen, kann man diesen Umstand benutzen, um sie zu recognosciren.

in Gemengen mit organischen, namentlich thierischen Stoffen kaum jemals Chlornatrium oder Chlorkalium fehlen wird, so wird auch, selbst wenn man die Zerstörung der organischen Substanz mit Salpetersäure vollenden könnte, dennoch Chlorsilber entstehen, welches theilweise von vorne herein unlöslich wäre, theilweise beim Verdünnen mit Wasser ungelöst ausfallen würde.

Zerstört man die organischen Substanzen (nach §. 339 Meth. I) mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, so wird es von der Menge des Silbers und der Concentration der Salzsäure abhängen, ob das entstandene Chlorsilber vollkommen in Lösung übergeht, oder ob nur ein Theil desselben gelöst wird. Eine solche Lösung setzt oft beim Erkalten einen Theil des Chlorsilbers als weissen amorphen Niederschlag ab, der sich, so lange er mit der Flüssigkeit, aus der er sich abgeschieden, in Berührung bleibt, wenig verändert und erst dann, wenn er abfiltrirt, und durch Auswaschen gereinigt worden, am Lichte allmählig reducirt und dunkler gefärbt wird. Auch nach dem Verdünnen mit Wasser geben die erhaltenen Lösungen oft den weissen amorphen Niederschlag, indessen bleibt meist, wenn auf die eine oder andere Weise der Niederschlag entstanden, soviel in Lösung, dass Schwefelwasserstoff in derselben einen schwarzen Niederschlag erzeugt.

Verpufft man (nach §. 339 Meth. XI) mit salpetersauren Salzen, so wird es von der Temperatur des Gemenges abhängen, ob das Silber als Chlorid, oder theilweise als salpetersaures Salz zurück bleibt, oder ob es (falls mit Alkali übersättigt worden) zu Metall reducirt wird.

Da es namentlich bei solchen Untersuchungen, bei denen man nicht a priori ziemlich sicher ist, dass Silber vorhanden, immer wünschenswerth bleibt, einen Gang zu befolgen, durch den man möglichst alle Stoffe der Gruppe zur weiteren Prüfung vorbereiten kann, so möchte ich auch hier empfehlen, die erste Zerstörung der organischen Stoffe mit chlorsaurem Kali und Salzsäure auszuführen. Man nimmt dieselbe ganz wie früher beschrieben vor, richtet aber seine besondere Aufmerksamkeit darauf: a) ob die Flüssigkeit klar, oder ob in derselben ungelöste Massen vorkommen, deren Aussehen an das des Chlorsilbers erinnert, und b) ob sie beim Erkalten oder Verdünnen vielleicht einen solchen Niederschlag absetzt.

Gesetzt den Fall, dass von vorne herein ein unlöslicher Theil zurückgeblieben wäre, den man mit den Ueberresten der organischen Substanz abfiltrirt hat, so ist dieser, nachdem er genügend ausgewaschen, mit kohlensaurem Kali oder Natron zu versetzen, mit salpetersaurem Salz zu mengen, auszutrocknen und im Porzellantiiegel zu verpuffen. Nach dem Verpuffen muss man auf der Gebläselampe längere Zeit erhitzen. Der erkaltete Rückstand wird mit Wasser ausgezogen. Hat man stark genug und mit überschüssigem Carbonat erhitzt, so muss das Silber im regulinischen Zustande zurückbleiben. Man trennt dasselbe durch Auswaschen von den begleitenden Stoffen und löst in Salpetersäure, um weiter zu prüfen. Die durch Wasser ausgewaschenen Substanzen müssen noch weiter untersucht werden,

ob noch Silbersalz unzersetzt darin vorhanden. Ebenso muss der nach Behandlung des vermeintlichen Silberrückstandes mit Salpetersäure etwa ungelöst bleibende Antheil auf Chlorsilber geprüft werden.

Das nach dem Verdünnen oder Erkalten aus der heiss filtrirten, durch chlorsaures Kali und Salzsäure gewonnenen Flüssigkeit sich Abscheidende wird ebenfalls (nach 12—24 Stunden) abfiltrirt und ausgewaschen. Es wird für den Fall, dass in der That Silber vorhanden war, Chlorsilber sein. Wird dieses noch feucht mit sehr verdünnter Kali- oder Natronlauge versetzt, dann unter Zusatz von ameisen-saurem Natron erhitzt, so geht es in regulinisches Silber über. Letzteres wird gut ausgewaschen und dient dann, ebenfalls in Salpetersäure gelöst, zu Anstellung der Identitätsreactionen des Silbers. Die Reduction des Chlorsilbers kann auch so ausgeführt werden, dass man mit etwas Schwefelsäure versetzt und ein Stückchen Zink (besser noch Magnesium) in die mit Wasser angeschüttelte Substanz bringt (die übrigens auch vorher getrocknet und geschmolzen sein kann). Nach der Reduction entfernt man das überschüssige Zink resp. Magnesium durch verdünnte Schwefelsäure und wäscht das fein vertheilte Silber mit Wasser aus.

Gissmann<sup>1)</sup> verpufft die auf Silber zu untersuchenden Organe direct mit Salpeter, löst die Schmelze, filtrirt, dampft das Filtrat mit Schwefelsäure ein, bis diese sich zu verflüchtigen beginnt, verdünnt wieder mit Wasser, giebt einige Tropfen Platinchlorid und dann reines Zink hinzu und scheidet durch dieses das Silber ab. Letzteres wird wieder in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure gefällt, wieder in Ammoniak gelöst, vom event. vorhandenen Blei abfiltrirt und das Chlorsilber wieder durch Salpetersäure abgeschieden. Aus dem in Wasser unlöslichen Theile der Schmelze zieht er das Silber durch Salpetersäure aus und fällt mit Chlornatrium.

§. 407. Hat die Flüssigkeit nach der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat beim Erkalten oder Verdünnen keinen Niederschlag von Chlorsilber fallen lassen, oder ist dasselbe bei dieser Gelegenheit nicht vollständig abgeschieden, so wird erstere mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Der sich abscheidende schwarze Niederschlag von Schwefelsilber wird, nachdem er sich sedimentirt hat, abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. Er ist unlöslich in Ammoniak, Schwefelammonium, Schwefelalkalien und mässig verdünnter Salzsäure, löst sich aber beim Erwärmen in Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration zu salpetersaurem Silberoxyd.

§. 408. Die auf die eine oder andere Weise gewonnenen Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd werden durch Abdunsten von der anhängenden überschüssigen Säure befreit. Der (neutrale) Rückstand wieder in Wasser gelöst, wird zu folgenden Identitätsreactionen angewendet:

<sup>1)</sup> Vergl. die bereits citirte Arbeit von Jacobi. Siehe ferner Lehmann in der Ztschr. f. physiol. Chem. Bd. 6, p. 1 (1882). (Ibid. über Nachweis von Quecksilber u. Blei im Harn.)

1) Ammoniak giebt braunen Niederschlag, der sich bei Ueberschuss des Fällungsmittels leicht wiederum löst.

2) Salzsäure und lösliche Chloride geben weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber, der sich in Ammoniakliquor, auch in Cyankalium<sup>1)</sup> und in unterschwefligsaurem Natron leicht löst. Der Niederschlag wird am Lichte violett. Für sich erhitzt, schmilzt er, erträgt aber Glühhitze, ohne sich zu zersetzen. Mit Soda, Kohle und anderen reducirenden Substanzen erhitzt, wird er zu Metall reducirt. Noch feuchtes, frisch gefälltes Chlorsilber wird beim Kochen mit Kalilösung und Traubenzucker oder ameisensaurem Natron ebenfalls reducirt. Bromkalium fällt gelblichweissen, Jodkalium gelblichen Niederschlag.

3) Kupferblech überzieht sich in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einem weisslichen Ueberzuge von metallischem Silber, der nicht leicht verflüchtigt werden kann. Auch Eisen, Zink, Magnesium fällen regulinisches Silber, ebenso schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure und andere reducirende Stoffe. Auf diese Thatsache basiren Mayençon und Bergeret ein Verfahren, um Silber im Harn etc. aufzusuchen. Sie lassen in demselben einen mit Platindraht umwundenen Zink- oder Magnesiumstab eine Zeitlang verweilen. Das auf dem Platin abgeschiedene Silber wandeln sie durch Chlorgas in Silberchlorid oder durch Salpetersäuredämpfe in Nitrat um, drücken dann auf mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit oder Wasser befeuchtetes Filtrirpapier und machen hier das Silber entweder durch eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, oder durch Pyrogallussäure, oder durch unreinen Wasserstoff (Leuchtgas) sichtbar. Empfindlichkeitsgrenze 1:200000. — Gold, Palladium, Blei, Wismuth und Kupfer constatiren sie in ähnlicher Weise.<sup>2)</sup>

4) Schwefelwasserstoff und auch Schwefelammonium fällen in Cyankaliumsolution lösliches schwarzes Schwefelsilber, welches, getrocknet und mit Cyankalium geglüht, zu Silber reducirt wird. Da aber dieses bei der obwaltenden Temperatur (auch im Strome von Wasserstoff) nicht flüchtig ist, so entsteht kein Anflug, der zu Verwechslungen mit Arsen, Antimon oder Quecksilber Anlass bieten könnte. Von den Schwefelniederschlägen des Zinns und Goldes unterscheidet er sich durch Unlöslichkeit in Schwefelammonium.

Hat man Material genug, so kann man auch noch folgende Reactionen anstellen:

5) Kali- oder Natronlauge müssen aus den Lösungen des Silber-

<sup>1)</sup> Die Lösung in Cyankalium kann man der Electrolyse unterwerfen, indem man als positiven Pol ein Stückchen Graphit (aus einem Bleistift), als negativen einen Kupferdraht benutzt. Auf letzterem setzt sich das Silber als metallischer Niederschlag ab. Ein Kupferzinkelement genügt zur Erregung des galvanischen Stromes. Der Silberbeschlag darf beim Erhitzen, wie oben gesagt, nicht verflüchtigt werden. Nickles, Jahresbericht f. d. Chem., Jahrg. 1862, p. 610.

<sup>2)</sup> Gegen dies Verfahren führt Gismann an, dass der Strich auf dem Filtrirpapier selten ganz farblos sei und dass Phosphor nur dann in der Schwefelkohlenstofflösung zu verwenden sei, wenn diese frei von Schwefelwasserstoff.

salpeters braunes Silberoxyd füllen; dasselbe ist im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich.

6) Kohlensaure Alkalien fällen weisses kohlensaures Silberoxyd, das in Salpetersäure leicht löslich ist.

7) Kohlensaures Ammoniak liefert weissen Niederschlag, im Ueberschuss der Lösungsmittel löslich,

8) Phosphorsaures Natron gelben Niederschlag, sowohl in Salpetersäure wie in Ammoniak löslich,

9) Gelbes Blutlaugensalz weissen Niederschlag,

10) Rothtes Blutlaugensalz rotbraunen Niederschlag,

11) Cyankalium weissen käsigen Niederschlag, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich zu farbloser Lösung,

12) Chromsaures Kali braunrothen Niederschlag, in Salpetersäure und in Ammoniak löslich.

13) Aus verdünnter ammoniakalischer Lösung von Silber schlägt Aldehyd allmählig einen Silberspiegel nieder. Ist ein solcher zu erlangen, so kann man ihn als Corpus delicti vorstellen.

§. 409. Die Frage, in welcher Form das Silber in die zu untersuchende Substanz gelangte, ist schwer chemisch zu lösen, wenn es nicht gelingt, die Säure oder säureähnliche Substanz noch nachzuweisen, mit der es verbunden war (Salpetersäure, Cyan, Jod etc.) Findet es sich als Chlorsilber, so ist zu fragen, ob dieses sich im vorliegenden Gemische erst gebildet, oder ob es als solches in dasselbe gelangte. Bei Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange wird die Section schon Anhaltspunkte gewähren für die Beantwortung dieser Frage. Da Chlorsilber sich langsam und wohl erst in demjenigen Theile des Darmkanals löst, welcher unterhalb des Magens gelegen, da andererseits die löslichen und besonders die in Lösung befindlichen Verbindungen des Silbers sogleich auf die ersten Schleimhäute (Mundhöhle, Oesophagus, Magen) wirken, mit denen sie in Berührung kommen, so wird schon aus der Stelle, wo sich die Wirkung auf die Schleimhäute nachweisen lässt, auf die Natur der angewendeten Verbindung geschlossen werden können. Man hat auch die Frage nicht ausser Acht zu lassen, ob das gefundene Silber nicht in Form einer Silbermünze etc. verschluckt gewesen, da in diesem Falle von einer Vergiftung kaum die Rede sein kann.

In Leichen würde auch das Silber lange Zeit nachweisbar sein.

§. 410. Metallisches Silber hat ein spec. Gew. gleich 10,50. Es schmilzt bei 1040° C., ist bei stärkerer Hitze flüchtig. An der Luft verändert es sich nicht.

Salpetersaures Silberoxyd krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln und zwar wasserfrei. Es ist in Wasser leicht löslich (etwa in gleichen Theilen). Die Lösung wird namentlich unter Einfluss des Lichtes bald zersetzt, indem sich ein schwarzer Niederschlag bildet.

§. 411. Quantitative Bestimmung des Silbers kann entweder so geschehen, dass man dieses als Schwefelsilber oder auch als Chlorsilber fällt und wägt.

In beiden Fällen ist zunächst das Silber entweder als regulini-

sches Metall oder Schwefelsilber abzuschneiden, dann wiederum in Salpetersäure zu lösen, die Lösung zu verdunsten und der Rückstand, in Wasser gelöst, weiter zu behandeln.

Will man als Schwefelsilber bestimmen, so behandelt man letztere Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt auf vorher getrocknetem und tarirtem Filter möglichst schnell ab und behandelt, falls man fürchtet, dass freier Schwefel in den Niederschlag übergegangen, mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron.<sup>1)</sup> Das Schwefelsilber wird auf dem Filter bei 100° C. getrocknet und dann gewogen. 100 Theile desselben entsprechen 87,07 Silber.

Als Chlorsilber fällt man aus der mittelst Salpetersäure wiederum angesäuerten Lösung mit Salzsäure. Den Niederschlag lässt man im Dunkeln einige Stunden absetzen und filtrirt dann auf vorher tarirtem Filter ab. Der Niederschlag kann bei 110° C. getrocknet und dann gewogen werden.<sup>2)</sup> Es steht übrigens nichts im Wege, das Chlorsilber vom Filter abzukratzen, das Filter zu verbrennen, die Asche desselben mit dem Chlorsilber im Porzellantiegel zu glühen und dann zu wägen. 100 Theile Chlorsilber enthalten 75,28 Theile Silber.

### B l e i.

§. 412. Acute Bleivergiftungen gehören wegen der bedeutenden Dosen des Giftes, die hiezu nöthig, und des äusserst unangenehmen Geschmacks der löslichen Bleipräparate zu den Seltenheiten. Häufig dagegen sind die chronischen Bleivergiftungen. Es ist hier daran zu erinnern, dass Blei ein in der Technik häufig gebrauchtes Element ist, welches als solches wenig widerstandsfähig gegen chemische und physikalische Einflüsse ist. In den metallurgischen Etablissements, den Glashütten u. s. w., in denen mit Blei gearbeitet wird, verflüchtigen sich oft nicht unbedeutliche Quantitäten desselben, die im Dampfzustande, und als Bleistanb die Gesundheit der Arbeiter gefährden. (Mit Mennige bereitetes Siegelack, mit derselben gefärbte Wachskerzen etc.) Auch in den Töpfer- und Malerwerkstätten, den Buchdruckereien verursachen verstäubende Bleipräparate<sup>3)</sup> oft üble Zufälle. Was den Einfluss anbetriift, den chemische Agentien auf das Blei ausüben, so ist hier an die Wirkung des Wassers auf metallisches Blei zu erinnern. Mag auch luftfreies und von gelösten festen Stoffen freies Wasser ohne nachweisbaren Einfluss auf Blei bleiben, so kann doch nicht geäuert werden, dass das in unseren Küchen angewendete lufthaltige und mit gelösten Stoffen mehr oder minder beladene Wasser in relativ beträchtlicher Menge Blei aufzunehmen vermag. Bleireservoirs und Bleiwasserleitungen haben sich an vielen

<sup>1)</sup> Löwe a. a. O.

<sup>2)</sup> Vergl. Wittstein in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chemie, Jg. 2, p. 157.

<sup>3)</sup> Vergl. z. B. Archambault im Journ. de Chim. méd., 1870, May 220.

Orten als unzweckmässig und gesundheitsgefährlich erwiesen.<sup>1)</sup> Die

<sup>1)</sup> Die Literatur über diesen Gegenstand ist eine umfangreiche und nicht selten findet man Widersprüche in den einzelnen Angaben. Ich verweise vorzugsweise auf folgende Arbeiten: Christison „A treatise of poisons“. — Edinburgh 1845, p. 515. — Handwörterbuch für die Chemie, Artikel Blei. — Elsner's chem. techn. Mitth., Jahrg. 1854—1856. — Graham-Otto II. Abtheil. III. — Calvert in Dingler's polytech. Journal, Jahrg. 1862. — Kersting im Correspondenzblatte des Rigaer naturw. Vereins, 1863. — Max Pettenkofer in Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. IV, p. 42. — Köhler in der Zeitschr. f. ges. Naturw., Jahrg. 1868, Bd. 31, p. 346. — Pappenheim „Die bleiernen Utensilien für das Hausgebrauchswasser“, Berlin 1868. — Hirschwald (eine gründliche Studie der Verhältnisse, unter welchen Blei gelöst wird). — Reinveillier „Empoisonnement des eaux potables par le plomb“, Paris 1870. Dentu. Tpanur in der Cl. Houza, Jahrg. 1864. — Schneider im Arch. f. Pharm., Jahrg. 1884, p. 185, Hamon „Etude sur les eaux potables et le plomb“, Paris 1881, Reichardt, Chem. Centralbl., Jg. 1886, p. 26 und Zeitschr. für öffentl. Gesundheitspflege 1885. — Die von Pappenheim gesammelten Erfahrungen lassen sich in folgendem zusammenfassen. Wasser nimmt um so mehr Blei auf, je weniger Salze (namentlich Kohlensäure) und je mehr Gase, und besonders freie Kohlensäure, es enthält. Gelöste organische Stoffe scheinen mehr oder minder Abweichungen von dieser Regel bedingen zu können. Wo man hartes und dabei luftarmes Wasser hat, kann eine Bleileitung ohne Nachtheil sein, nicht aber ein Bleireservoir, welches Zutritt und damit Aufnahme von Luft gestattet. Der an den Bleiröhren sich allmählig ablagernde Ueberzug von basischen Carbonaten kann bis zu einem gewissen Grade das darunter gelegene Metall vor Einwirkung des Wassers schützen, ist aber insofern nicht zu übersehen, als er abblättern und im Wasser suspendirt werden kann.

Sauerstoffreies, völlig reines Wasser ist ohne alle Wirkung, ebenso Wasser, welches nur Schwefelwasserstoff gelöst hat. Bei der Einwirkung von sauerstoffhaltigem Wasser, welches sonst keinen Stoff gelöst enthält, überkleidet sich das Blei mit einer oxydischen Schicht, das Wasser selbst nimmt Bleioxydhydrat auf. Die Menge des gebildeten Oxydes ist abhängig von der Oberfläche des Bleies, dem Gehalte des Wassers an Sauerstoff und der grösseren oder geringeren Möglichkeit, den an das Blei abgegebenen Sauerstoff durch neue Aufnahme aus der Luft zu ergänzen. Wasser, welchem geringer Zusatz von Kali, Baryt, Kalkhydrat gemacht wurde, wirkt energisch auf Blei, die Oberfläche des letzteren bleibt blank, die Flüssigkeit löst die Doppelverbindung des Bleioxydes mit den vorhandenen Basen. Wasser mit wenig Chlorwasserstoff afficirt Blei bei Luftzutritt. Das die Oberfläche des Metalles bedeckende Chlorblei ist durchsichtig. Schwefelsäure wirkt ähnlich, nur ist das entstehende Sulfat undurchsichtig und die Oberfläche des Bleies erscheint deshalb matt. In Kohlensäurehaltigem Wasser wird unter gleichen Bedingungen das Metall dunkelgrau und matt, weisse Absätze bilden sich reichlich; das Wasser selbst löst wenig. Lufthaltiges, wenig Kohlensäure haltendes Wasser lässt in offenen Gefässen basisch kohlensaures Bleioxyd neben Oxyd und Oxydhydrat entstehen. Zugleich sieht man in letzterem Falle salpetrige Säure, wahrscheinlich als Ammoniak Salz sich bilden. Alles das geschieht auch, wenn Blei der freien Luft exponirt ist, also z. B. auf Bleidächern etc. Die Deckschichten, welche sich auf Blei bilden, welches von Zeit zu Zeit benetzt wird und dann wieder an der Luft abtrocknet, sind blendend weiss, springen leicht und bekommen Risse. Sind sie dünn, so löst Wasser reichlich Blei (Neubildung von Oxydhydrat), sind sie dick, so geht oft in Tagen kein Blei in Lösung. (Gemenge von gleichem Vol. lufthaltigen und mit Kohlensäure gesättigten Wassers wirken in verschlossenen Gefässen so, dass das Blei in 8—14 Tagen grau und mit einem Ueberzuge von neutralem Bleicarbonat versehen wird; auch das Wasser hat dann von letzterem Salze (1 : 30000—20000) oder, bei Mangel von Kohlensäure, Oxydhydrat gelöst. Ist zugleich auch metallisches Eisen zu-

## Anwendung von Bleifolie als Emballage von Chocolate, Schnupf-

gegen, so wird mit diesem auch Blei gelöst, aber wie es scheint, später wieder vollständig ausgefällt. Pappenheim sah, dass bei Einwirkung lufthaltigen Wassers, in welchem organische Substanzen (Rohrzucker, Weingeist, Harnstoff, Salicin, neutrale Excremente, das Lösliche aus Coniferenholz etc.) vorhanden waren, diese an sich die Oxydation nicht beeinflussen, einzelne sogar dieselbe hindern, dass aber manche dieser Stoffe chemischen Metamorphosen unterliegen können, deren Produkte auf den Verlauf des Processes nicht ohne Einwirkung bleiben. Lufthaltige Lösungen saurer Carbonate wirken wie die entsprechenden Lösungen der Kohlensäure. Etwa 120 Milligr. Natriumbicarbonat im Lit. Wasser hindert das Gelöstwerden von Blei, ebenso Lösung von Kalkcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser, selbst bei Gegenwart organischer Substanzen, salpetrigsauren Ammoniaks oder von Chlorammonium. Concentrirte Lösungen der Sulfate des Natriums, Ammoniums, Magnesiums und Aluminiums, ebenso der Chloride des Calciums, Ammoniums, Aluminiums, der Nitrate des Kaliums, Ammoniums und des Magnesiums, des Natriumacetates und Kaliumtartrates lösen Blei, desgleichen nehmen  $\frac{1}{2000}$  Lösungen von den Sulfaten des Kaliums, Ammoniums, Calciums, Magnesiums, des Alums, der Chloride des Ammoniums, Calciums und Magnesiums, der Nitrate des Kaliums, Ammoniums, Calciums, Strychnins und Brucins, endlich des Natriums Blei auf. Dagegen wird das Blei nicht gelöst von concentrirten Solutionen des Natriumchlorides, des neutralen und sauren Natriumcarbonates, des einfach und zweifach Kaliumchromates und des Natriumphosphates, endlich die  $\frac{1}{2000}$  Lösungen des Natriumchlorides und des neutralen Natriumcarbonates. Wenn neutrale Salze mit Säuren oder sauren Salzen zusammen gelöst sind, so reagieren sie erst, nachdem die letzteren ihre Action vollendet haben.

Wenn einzelne Beobachter abweichende Resultate erzielt haben, so erklärt Pappenheim diese theilweise daraus, dass sie mit unreinen Bleisorten gearbeitet haben, bei denen fremde Beimengungen oft die Reactionen der einzelnen Körper modificiren, theilweise auch daraus, dass das Blei keine reine Oberfläche gehabt (kleine Quantitäten von Fett etc. sind schon von grossem Einfluss).

Unter den bisher vorgeschlagenen Schutzmitteln verwirft Pappenheim die Kautschuk- und Guttaperchaeinlagen, weil sie allmählig brüchig werden; die Verzinnung, weil sie Lücken lässt; die Incrustirung durch Schwefelblei, weil dieses sich abblättert, auch zu Sulfat oxydirt werden kann; die Filtration durch Kohle, weil letztere zu langsam absorhirt, auch fein suspendirtes Hydrat etc. hindurchlässt und die Niederschlagung durch Eisen, weil sie zu langsam wirkt. Für einzelne Zwecke glaubt er Ueberzüge von Paraffin empfehlen zu können. In Betreff seiner hierauf gerichteten Vorschläge, sowie der sonstigen Schlüsse, welche der Verfasser aus seinen Versuchen zieht, verweise ich auf das Original. Wenn behauptet wurde, dass Bleiröhren von Wasser allmählig derart incrustirt werden, dass Wasser nichts mehr löst, so widerspricht dem Schneider. Aus der oben citirten Arbeit von Reichardt entnehme ich noch die Bemerkung, dass neue Bleiröhren weniger Blei an Wasser abgeben wie alte. Dass Röhren, durch welche fortwährend Wasser fliesst, oft sehr wenig Blei an Wasser abgeben, dass dagegen Röhren, welche abwechselnd mit Wasser und Luft gefüllt sind, viel Blei an das Wasser verlieren, bestätigt auch Reichardt, und aus diesem Grunde verwirft er die Bleiröhren bei Pumpbrunnen und anderen Einrichtungen, wo sie nicht immer Wasser enthalten, völlig.

Ueber Einwirkung verdünnter Salzlösungen auf Blei wäre ferner noch einzusehen Meier in den Chemical News. T. 25, p. 292 (1872) und im Arch. für Pharm. Bd. 3 (3 R.), p. 26 (1873) und mehrere Abh. im Jahrg. 1874 der Compt. rend. — In jedem Falle kann ein endgültiger Entscheid, ob das in einem Orte durch Bleiröhren gelieferte Wasser gesundheitsgefährlich sei, nur auf Grundlage chemischer oder physiologischer Versuche geliefert werden.

tabak<sup>1)</sup>, Thee, überhaupt Nahrungs- und Genussmitteln, die nicht ganz trocken sind, oder welche Neigung zeigen, Feuchtigkeit anzuziehen, hat ebenfalls zu höchst unangenehmen Zufällen Anlass gegeben. (Mit Bleichromat gefärbte Leinwand als Emballage amerikanischer Schinken.) Ebenso die Benutzung bleierner Geräthschaften bei Bereitung von Speisen (Bier- und Weinpumpen aus Blei.) Wenn, wie bereits früher erwähnt wurde, das Zinn, welches zu den im Hauswesen benutzten Geräthschaften verarbeitet wird, bleihaltig ist, so ist auf die Frage, ob und wann solche Geräthe gesundheitsgefährlich sind, ebenfalls früher (§. 379) eingegangen worden. Hinzufügen will ich aber noch, dass auch bei in Weissblech transportirten Fleischconserven, Pasteten, Cornedbeef, Hummer etc. Gautier, Schützenberger und Boutmy einen Bleigehalt constatirten, welcher aus der 10—60<sup>o</sup>/<sub>o</sub> enthaltenden Löthmasse stammt (Weissblechzinn enth. ca. 1<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Blei). Bleireichere Legirungen scheinen bei Conservbüchsen, wie sie eine Zeitlang die französische Marine benutzte, verwandt zu sein. Union pharm. V. 3, p. 419, 1881. Ich will hier ferner auf die Benutzung von Schrotkörnern zum Reinigen von Flaschen hinweisen, die hie und da gebräuchlich ist. Wie schon gesagt, enthält das Schrot neben Blei stets Arsen. Aber auch abgesehen davon, ist namentlich bei Wein- und Bier- (Porter-) Flaschen durch die Form der Flasche Gelegenheit geboten, dass sich einzelne Körner am Boden festklemmen, die dann, wenn die Flasche mit Wein oder Bier gefüllt wird, allmählig theilweise gelöst werden. Gerade in dem aus England in Flaschen importirten Porter habe ich, ebenso wie Hassenstein, mehrmals Schrotkörner gesehen, deren Oberfläche schon verrieth, dass von dem ursprünglichen Korne beträchtliche Mengen in die Flüssigkeit übergegangen sein mussten.<sup>2)</sup> Endlich ist an den Bleigehalt des Krystallglases, an die Benutzung von Bleipräparaten (Bleioxyd, Mennige etc.) zur Herstellung von Bleiglasur auf irdenen Geschirren zu erinnern. Das Blei liegt dort in Form eines Silicates vor, welches

<sup>1)</sup> Flinzer hat eine Anzahl käuflicher Schnupftabake und ihre Emballage untersucht. Von zehn Fabriken lieferten fünf in reine Zinnfolie verpackt; ihr Tabak war bleifrei. Zwei versandten in bleihaltigem Zinn und ihr Fabrikat enthielt Blei. Drei hatten reine Bleiverpackung. Bei einer Probe der letzteren fand er im Innern des Päckchens 0.31<sup>o</sup>/<sub>o</sub>, unmittelbar am Rande 0.76<sup>o</sup>/<sub>o</sub> Blei. Vjschr. f. ger. Med., Bd. 9 (N. F.), p. 175. Ueber Blei in Nahrungsmitteln siehe Ztschr. d. allgem. Oesterreich. Apoth.-Ver. Jg. 1882, p. 233 und Arch. d. Pharm. Jg. 1882, Bd. 20, p. 535. Endlich mache ich noch besonders auf Wolfshügel „Erläut. z. Entwurf des Gesetzes betreffend Verkehr mit Blei und Zinn (auch Zinn) haltenden Gegenständen“, Excerpt im Ch. Ctrbl. Jg. 1887, p. 592, aufmerksam.

<sup>2)</sup> Ueber einen Fall, in dem man Vergiftung von Rindern auf Rechnung von zufällig genossener Bleifolie (Emballage von Thee) schreibt, vergl. Cartwright Edinburgh. Veter. Review 1863, p. 481, Erkrankung von Kühen nach Genuss von Rüben (die Felder waren durch das Wasser der aus Pochwerken des Harzes Blei herbeiführenden Innerste überschwemmt gewesen), vergl. Ernst im Jahresb. f. Pharm. Jg. 1886, p. 440. Subacuten Saturnismus durch eine verschluckte Bleikugel beschrieben Potain und Homolle in d. Annal. d'hyg. publ. T. 16, p. 1.

nicht unempfindlich gegen Einwirkung von Wasser, namentlich luft-haltigem, auch nicht gegen den Einfluss saurer Flüssigkeiten (verdünnter Essig etc.) ist.<sup>1)</sup> Auch Geräthe, die mit einem, Bleiweiss oder Mennige haltenden Oelfarbenüberzuge versehen sind, sollten nicht mit sauren Flüssigkeiten in Berührung gebracht werden, die man später geniessen will.<sup>2)</sup> Conditorenwaaren, Oblaten etc. mit Bleifarben — Chromgelb u. s. w. gefärbt, sind ganz unzulässig und ein geradezu unbegreiflicher Unfug ist es, wenn man in Amerika Macaroni, Vermicelli, Theekuchen etc., an denen man Eier sparen will, mit Chromgelb färbt. Wahre Massenvergiftungen sollen (1887) durch diesen Betrug veranlasst worden sein. — Visitenkarten und Mehl mit Bleiweiss versetzt, oder mit Mühlensteinen bereitet, bei denen man Lücken mit Blei ausgefüllt.<sup>3)</sup> Mit Bleizucker geschönter Wein. Endlich will ich noch an die cosmetische Verwendung von Blei und Bleipräparaten als Schminke und Haarfärbemittel erinnern, die häufiger zu Vergiftungen geführt hat.<sup>4)</sup> Selbst nach Benutzung von Ross-haaren, welche mit Bleiverbindungen gefärbt waren, in Betten hat Hitzig bei 7 Personen Erkrankungen wahrgenommen.<sup>5)</sup> Auch die Benutzung von weissem bleihaltigem Ledertuch bei Kinderwagen etc. ist nicht unbedenklich.

§. 413. Ausser dem metallischen Blei, den zum Glasiren etc. gebrauchten Silicaten, dem Bleioxyde und der Mennige, ferner dem Bleiweiss (basisch-kohlensaures Bleioxyd) sind folgende Verbindungen des Bleies hier beachtenswerth: Bleisuperoxyd, Schwefelblei, essigsäures Bleioxyd, chromsaures Bleioxyd, Jodblei, Aqua Goulardi etc., das phosphorsaure und salpetersaure Bleioxyd, Emplastrum plumbicum. Von diesen sind das neutrale und basisch-essigsäure, ferner das salpetersaure Bleioxyd in Wasser löslich.

§. 414. Hinsichtlich der Wirkung des Bleies und seiner Präparate ist eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Silber nicht zu verkennen. Auch hier ist eine auffällige Verwandtschaft zu den Albuminaten und zum Chlor, mit welchem letzteren das Blei ebenfalls ein in Wasser schwer lösliches Chlorid giebt (wenn dasselbe auch

<sup>1)</sup> Vergl. ärztl. Intelligenzblatt f. Baiern, Jahrg. 1869, Buchner's Rep. f. Pharm., Bd. 19, p. 1 und Med. Centrbl., Jahrg. 1869, p. 400. desgl. Dublin Journ. of med. Sciences Vol. 63, p. 77 und Dingler's polyt. Journ. Bd. 223, p. 98.

<sup>2)</sup> Vergiftung mehrerer Arbeiter durch Apfelwein, der in schadhafter Mühle bereitet und bleihaltig geworden, vergl. Pharm. Journ. and Transact. V. 9, p. 395. — Bleiintoxication bei mehreren Personen nach Genuss von Bier, welches mit Mennigkitt in Berührung gewesen. v. Taylor im Lancet, Jahrg. 1871, Nr. 19. — Ueber eine andere, zu welcher in Bleitrögen gekühltes Ingverbier Anlass gegeben. ist nachzulesen bei Mac Kellar im Glasgow. med. Journ., Jahrg. 1871, Nov., p. 123. Vergl. auch Bambecke, Dumoulin und Morel im Bulet. de la Soc. de Med. de Gand. 1877. Blei zu Siphons für kohlens. Wasser vergl. Thomson im Pharm. Journ. and Trans. Vol. 8, p. 353 (1877) und Gautier Union pharm. Vol. 5, p. 44.

<sup>3)</sup> Jahresb. f. Toxicol. Pharm. etc. Jg. 1877, p. 534.

<sup>4)</sup> Vergl. z. B. Schotten in Virchow's Archiv, Bd. 18, p. 177.

<sup>5)</sup> „Studien über Bleivergiftung“. Berlin 1868.

allerdings minder schwer löslich als Silberchlorid ist). Dabei ist zu bemerken, dass das Blei leichter oxydirbar als Silber, minder geneigt, reducirt zu werden, und dass seine löslichen Salze, namentlich das salpetersaure, minder energisch ätzend wirken als Silbersalze. Endlich ist sein Sulfat weit schwerer löslich als schwefelsaures Silberoxyd, während das Schwefelblei mindestens ebenso widerstandsfähig gegen lösende Einflüsse als Schwefelsilber ist.

Das Bleioxyd, die Mennige (die beim Behandeln mit vielen verdünnten Säuren in Bleioxydsalz und Superoxyd zerfällt), das Bleiweiss, das Jodblei und phosphorsaure Bleioxyd, auch metallisches Blei und das Sulfat vermögen sich im thierischen Körper zu lösen. Ob Bleisuperoxyd im Körper gelöst wird, ist noch zweifelhaft.

§. 415. Ueber die Form, in der das Blei im Körper resorbirt wird, ist ebenfalls nicht viel bekannt. Dass dabei die Albuminate eine Function haben, ist aber auch hier wahrscheinlich. Bei Bleivergiftungen hat man Bleigehalt in Nerven, Lungen, Milz, Leber, Nieren, Muskeln, Knochen und anderen Theilen des Körpers nachgewiesen. Ein besonderes Absorptionsvermögen eines der genannten Körpertheile für Blei ist ausser für die Leber, Gehirn und Knochen nicht nachweisbar. Letztere scheinen nach Gusserow's Beobachtungen namentlich sehr bedeutende Mengen aufnehmen zu können, was bei der auch sonst erwiesenen Fähigkeit des Bleies, Calcium in dessen Verbindungen zu substituiren, nicht Wunder nehmen kann. Bei zwei Arbeiterinnen einer Bleiweissfabrik, welche an Bleivergiftung starben, erhielt Blyth aus der Leber der Einen 24 Milligr., aus der Niere derselben 5 Milligr., dem Gehirn aber 106 Milligr. Bleisulfat. Aus 299 Grm. Leber der Anderen schied er 24 Milligr., aus der Niere derselben 78,9 Milligr. und aus dem Gehirn 117 Milligr. Sulfat ab. Das Kleinhirn war relativ bleireicher wie das Grosshirn. Durch den albuminhaltigen und mitunter icterischen Harn wird ein Theil des Bleies aus dem Körper excernirt<sup>1)</sup>, aber ein nicht unbedeutliches Quantum auch mit den festen Excrementen. Das Blei ist in den Excrementen theilweise als Schwefelblei vorhanden. Ob durch den Speichel und andere vom Körper abgesonderte Flüssigkeiten Blei abgeschieden wird, ist weiter zu untersuchen. Navart fand bei Saturnismus im Speichel kein Blei. Dass durch die Galle eine Abscheidung erfolgt, hat Annuschat bewiesen.

§ 416. Ueber die pathologischen Veränderungen, die im Körper bei Bleivergiftungen vorkommen, ist wenig bekannt.<sup>2)</sup> In

<sup>1)</sup> Vergl. Gusserow a. a. O. Derselbe konnte im Harn eines Hundes, der 27 Tage lang täglich 2 Grm. schwefelsaures Bleioxyd erhielt, Blei nachweisen, und zwar nach der Methode, die wir später als von ihm aufgestellt besprechen werden. Ferner vergl. Heubel, desgl. Ch. Centrbl. Jg. 1882, p. 602. Ztschr. d. allg. Oesterreich. Apoth.-Ver. Jg. 1883, No. 13, Annuschat im Arch. f. exper. Path. und Pharm. Bd. 10, p. 261.

<sup>2)</sup> Ueber Wirkungen des Bleies auf den Thier-Organismus vergl. Harnack im Arch. f. exper. Pathol. und Pharm. Bd. 9, p. 152 (1878) und Moreau in der Gaz. des Hopit. 49 Ann. No. 46 u. 56.

acuten Fällen wird sich die Schleimhaut des Magens und Darmtractus ziemlich stark afficirt zeigen, indessen nicht in dem Maasse, wie dies bei Vergiftungen mit Silber stattfindet. Weisse Massen von Bleialbuminat finden sich dann meistens, namentlich an der Magenschleimhaut. Für die Diagnose chronischer Bleivergiftungen kann die oft eintretende Trockenheit der Schleimhäute und die in deren Folge beobachtete Stuhlverstopfung, die welke icterische Beschaffenheit der Haut, die vermehrte Speichelsecretion, der üble Geruch des Athems, die eingezogenen Bauchdecken und Kolikschmerzen, die Krämpfe (Athralgie) und Paralysen, namentlich der Extremitäten, endlich nach dem Tode der Sectionsbefund (katarrhalischer Zustand der Darm-schleimhaut, Verengerungen an einzelnen Stellen des Darmes, gelbliche Färbung, auch Hypertrophie des Hirns, schieferblaue Färbung des die Zähne umsäumenden Zahnfleisches) wichtig werden.

§. 417. Für die Abscheidung des Bleies bei gerichtlich chemischen Untersuchungen kann im Allgemeinen dasselbe gelten, was bereits für das Silber mitgetheilt ist. Ich glaube auch hier die Zerstörung mit chlorsaurem Kali<sup>1)</sup> und Salzsäure empfehlen zu können. Alle Bleiverbindungen, auch das metallische Blei, wenn es in fein vertheilter Form vorhanden war, werden hiebei in Chlorblei übergeführt und bleiben auch beim Erkalten, wenigstens theilweise, in Lösung. Das dabei entstehende Chlorblei ist nicht flüchtig und in der Wärme sowohl als in der Kälte in der entstehenden sauren Flüssigkeit leichter löslich, als Chlorsilber. Filtrirt man nach der Zersetzung kochend heiss, so wird man bei gerichtlich chemischen Untersuchungen wohl selten in den Fall kommen, dass auf dem Filter (A) ein Theil des Chlorbleies ungelöst zurückbliebe. Dagegen wird die nach der Filtration erkaltende Flüssigkeit, namentlich wenn sie noch etwas verdünnt wird und wenn irgendwie bedeutende Mengen Blei vorhanden waren, einen weissen Niederschlag von Chlorblei (B) geben, der deutlich krystallinisch ist und sich hiedurch und durch seine grössere Löslichkeit in Salzsäure vom Chlorsilber unterscheidet. Entsteht ein solcher Niederschlag, so wird in der davon abfiltrirten Flüssigkeit doch immer noch so viel Bleisalz gelöst bleiben, dass Schwefelwasserstoff in derselben einen schwarzen Niederschlag von Schwefelblei hervorbringt.

Sollte einmal nach der ersten Filtration (auf Filter A) etwas Chlorblei vorhanden sein, so thut man gut, den Niederschlag mit Soda und salpetersaurem Ammoniak zu mengen und auszutrocknen, dann das Gemenge zu verpuffen, wobei je nach der angewendeten Hitze salpetersaures, salpetrigsaures Bleioxyd, oder auch Bleioxydnatron zurückbleiben wird. Der Rückstand wird sich grösstentheils in Wasser lösen (da auch Bleioxydnatron in Wasser löslich ist.<sup>2)</sup>)

<sup>1)</sup> Man achte auf einen Bleigehalt des käuf. chlorsauren Kalis.

<sup>2)</sup> Dies ist auch zu beachten für den Fall, dass man von vorne herein die Methode XI. zur Zerstörung der organischen Substanzen angewendet hatte.

Man übersättigt schwach mit Salpetersäure, erwärmt und fällt auch hier zunächst mit Schwefelwasserstoff.

§. 418. Der Niederschlag von Schwefelblei muss schnell filtrirt werden, da er einige Neigung hat, sich an der Luft in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln. Er ist in Ammoniak, kohlen-saurem Ammoniak, Schwefelammonium und Schwefelalkalien unlöslich; auch von Salzsäure wird er wenig afficirt. Warme Salpetersäure löst ihn zu salpetersaurem Bleioxyd auf, wobei aber ein Theil zu schwefel-saurem Bleioxyd oxydirt wird. Verdunstet man die Lösung vorsichtig bis zur Trockne, so bleibt beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser, dem man 1—2 Tropfen Salpetersäure zugesetzt hat, der grösste Theil des schwefelsauren Salzes zurück und kann abfiltrirt oder besser durch Decantiren abgetrennt werden. Er muss in Schwefelwasserstoffwasser schwarz werden, muss in Kali, so-wie in saurem Ammoniumtartrat und in warmer Salzsäure sich lösen, durch eine Lösung von kohlen-saurem und saurem kohlen-sauren Natron in kohlen-saures Bleioxyd und durch eine Lösung von chromsaurem Kali in gelbes (in Kalilauge lösliches) chromsaures Bleioxyd umgewandelt werden. Sollte der erste durch Schwefelwasserstoff er-haltene Niederschlag, wie das allerdings wohl meistens der Fall ist, noch organische Beimengungen enthalten, so rathe ich vor dem Ab-dampfen der Salpetersäure noch salpetersaures Ammoniak zuzusetzen und damit nach dem Verdunsten zur Trockne im Porzellantiegel zu glühen.<sup>1)</sup> Der in diesem Falle bleibende Rückstand wird ebenfalls in Wasser mit Hülfe von möglichst geringer Quantität Salpetersäure gelöst. Will man solche Lösungen, welche Chloride enthalten, mit Schwefelwasserstoff behandeln, so darf man nicht irre werden, falls bei Eintritt der ersten Blasen von Schwefelwasserstoff kein schwarzer, sondern ein rother oder brauner Niederschlag (Sulfochlorid) ent-steht. Derselbe wird, sowie genügende Mengen von Schwefelwasserstoff vorhanden sind, weiter zerlegt und in reines schwarzes Schwefelblei umgewandelt. Das Schwefelblei wird übrigens früher als das Sulfid des Arsens und Antimons gefällt; es kann indessen etwas Bleisalz unzersetzt bleiben (Rottwell a. a. O.). Ueber die Empfindlichkeit der Schwefelwasserstoffreaction sagt Pappenheim, dass man bei Ver-dünnungen 1:200000 in dünnen Schichten eine Bräunung schwer er-kenne, leicht aber bei 1:100000, wenn man von oben auf eine 11 Ctmtr. hohe und 14 Millimtr. dicke Flüssigkeitssäule blicke. Vergl. auch §. 422.

§. 419. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von salpetersaurem Bleioxyd wird zu folgenden Reactionen ange-wendet:

1) Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze müssen einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd hervorbringen, dessen weitere Eigenschaften schon oben, so weit nöthig, besprochen sind.

<sup>1)</sup> Ist zu wenig salpetersaures Salz zugesetzt, so könnte etwas Blei ver-flüchtigt werden.

2) Salzsäure oder Chloride geben weissen Niederschlag, der in Ammoniak unlöslich ist (Unterschied von Silber) und von demselben auch nicht gefärbt wird (Unterschied von Quecksilberoxydul). Letztere Probe kann man auch mit dem Chlorblei, welches sich beim Erkalten der mit chlorsaurem Kali und Salzsäure gewonnenen Flüssigkeit (Filter B) gebildet hat, anstellen. Chlorblei mit Soda vor dem Löthrohre erhitzt (Reductionsflamme), liefert ein Bleikorn, welches, wiederum mit der Oxydationsflamme behandelt, sich theilweise verflüchtigt, indem ein gelbbrauner Beschlag auf der Kohle entsteht. Auch die übrigen Verbindungen des Bleies geben diese Reactionen. Das Bleikorn lässt sich leicht zu dünnen Platten auswalzen.

3) Chromsaures Kali giebt gelben Niederschlag, der in Kalilauge löslich ist.

4) Jodkalium giebt gelben Niederschlag, der in der Hitze löslich und beim Erkalten der Lösung in goldgelben blättrigen Krystallen niederfällt.

5) Gelbes Blutlaugensalz liefert weissen Niederschlag,

6) Cyankalium weissen Niederschlag, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist (Unterschied von Silber),

7) Ammoniak weissen Niederschlag, im Ueberschusse unlöslich.

8) Kohlensaure Alkalien weissen, im Ueberschusse von kaustischer Natronlauge löslichen Niederschlag,

9) Kali- und Natronlauge weissen Niederschlag von Oxyhydrat (Silber giebt braunen, Quecksilber gelben, Quecksilberoxydul schwarzen), der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels, besonders in der Wärme, löst (Unterschied von Wismuth).

10) Zink und Magnesium scheiden aus der Lösung Blei ab, ohne dass eine dem Arsenwasserstoff ähnliche flüchtige Verbindung entsteht. In dem Theile der Substanz, den man auf Arsen untersucht hat, kann man später das reducirte Blei, wie beim Silber beschrieben, von überschüssigen Zink trennen und weiter untersuchen. Man muss aber sicher sein, dass das Zink frei von Blei war.

§. 420. Als *Corpus delicti* kann man eine Probe des Chlorbleies (Filter B), ferner einen Theil des erhaltenen Schwefelbleies und endlich, wo möglich, ein Körnchen regulinischen Bleies (2) vorstellen.

§. 421. Gusserow hat folgende electrolytische Methode, Blei aufzusuchen, empfohlen. Die mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zerstörte Flüssigkeit wird filtrirt, in eine Flasche gebracht, deren Boden abgesprengt und die mit vegetabilischem Pergament straff bespannt worden. Die Flasche wird in eine Schale gehängt, in der sich soviel mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser befindet, dass die innere und äussere Flüssigkeit gleich hoch stehen. Durch den Kork der Flasche geht ein Platindraht, an dessen unterem Ende eine Platinplatte befestigt ist. Der Draht wird so gebogen und befestigt, dass die Platte unmittelbar über der Membran liegt. Dieser Draht dient als negative Electrode einer Grove'schen Batterie aus 4 Elementen. Als positive Electrode dient ebenfalls ein Platindraht, an dessen Ende

sich eine gleich grosse Platinplatte befindet. Dieser ist so eingerichtet, dass die Platinplatte in der Flüssigkeit der Schale unmittelbar unter der Pergamentfläche so zu stehen kommt, dass beide Platinplatten nur durch das Pergament getrennt sind. Nachdem die Kette geschlossen, bleibt die Batterie 8—15 Stunden in Thätigkeit, bis sich das Blei an der negativen Electrode als grauer bis schwarzer Belag niedergeschlagen. Um sicher zu sein, dass die Abscheidung vollständig erfolgt, wird die negative Electrode mehrmals durch eine neue ersetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das abgeschiedene Blei wird in Salpetersäure gelöst und dann weiter constatirt.<sup>1)</sup> Mayençon und Bergeret, desgl. Parodi und Mascazzini, scheiden das Blei electrolytisch aus einer mit Kali oder Natron übersättigten Lösung ab, erstere indem sie eine Combination von Aluminium und Platin in dieselbe bringen (siehe §. 395. 3). Mit Jodkalium befeuchtetes Papier wird durch den wie beim Quecksilber behandelten bleihaltigen Platindraht gelb, durch Schwefelwasserstoff dann schwarz. Grenze der Empfindlichkeit 1:150000.

§. 422. Soll man ein durch Bleiröhren geflossenes Wasser auf seinen Bleigehalt untersuchen, so nehme man 5—10 Liter desselben, verdunste in einer Porzellanschale im Wasser- oder Sandbade unter Zusatz von etwa 15—20 Tropfen Salpetersäure bis auf etwa 200 CC., bringe den Rest in ein kleines dünnes Porzellanschälchen, welches auch im Nothfalle nach dem völligen Verdunsten der Flüssigkeit stärker erhitzt werden könnte. Enthält der nach dem Verdunsten bleibende feste Rückstand, wie das fast immer der Fall, organische Substanzen, so entfernt man diese, indem man mehrmals aufs Neue mit reiner concentrirter Salpetersäure befeuchtet und wieder verdunstet. Bei grösseren Mengen von organischen Stoffen könnte man auch, wenn die Flüssigkeit auf 200 CC. verdunstet ist, etwas salpetersaures Ammoniak zumengen, dann mit diesem austrocknen und den Rückstand erhitzen, bis sich nichts mehr verflüchtigt. Was auf die eine oder andere Weise als Rückstand erlangt wird, sind die im Wasser vorhanden gewesenen feuerbeständigen Bestandtheile, theilweise an Salpetersäure (wenn nicht zu stark erhitzt war), theilweise an stärkere Säuren als diese es ist (Schwefelsäure etc.) gebunden. Da in den wenigsten Wässern Schwefelsäure fehlt, so wird auch ein Theil des Bleies, oder auch das ganze Quantum desselben als Sulfat vorliegen. Der Rückstand wird in etwa 10—20 CC. Wasser mit Hülfe von 2—3 Tropfen Salpetersäure aufgenommen, wenn nöthig filtrirt, in dem Filtrate das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und durch die oben angegebenen Reactionen des Bleies (von denen namentlich 1, 2, 3 und 4 beachtenswerth sind) als solches erkannt. Sollte der Filtrerrückstand schwefelsaures Bleioxyd enthalten, so kann man dieses

<sup>1)</sup> Virchow's Archiv f. path. Anatomie, Bd. 21, p. 444. Ueber electrolytische Abscheidung des Bleies vergl. ferner Riche in den Annal. de Chim. et de Phys. 5. Ser., T. 18, p. 508 und Classen und Reis. Ber. d. d. chem. Ges., B. 14, p. 1622 (1882), Schucht in der Ztschr. für anal. Chem., B. 22, p. 487.

durch Glühen mit Soda etc. in metallisches Blei verwandeln und als *Corpus delicti* aufbewahren.

Sehr oft findet man, dass, wenn ein Wasser durch Bleiröhren gegangen oder namentlich, wenn es in Bleireservoirs aufbewahrt worden, dasselbe soviel Blei enthält, dass es, ohne Weiteres, mit wenig Salpetersäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, einen schwarzbraunen Niederschlag giebt, oder doch wenigstens eine bräunliche Färbung zeigt. Ein solches Wasser sollte unbedingt nicht zu öconomischen Zwecken angewendet werden.<sup>1)</sup> Liebermann bestimmt diesen Bleigehalt des Wassers colorimetrisch, indem er 200 CC. Wasser, 10 CC. Salzsäure (1:3) und 20 CC. gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser in einem Becherglase mischt und durch die Flüssigkeit auf eine darunter liegende weisse Unterlage blickt. In ein zweites gleich grosses Becherglas bringt er ebensoviel Wasser, Säure und Schwefelwasserstoffwasser und lässt dann aus einer Burette so lange Bleizuckerlösung von bekannter Concentration (1 Grm. Bleiacetat pro Liter Wasser = 0,5461 Grm. Blei) zufließen, bis die gut durchgemischte Flüssigkeit den gleichen Farbenton mit der ersten zeigt.

§. 423. Ist die Frage zu entscheiden, ob irdenes Geschirr Bleiglasur habe und deshalb als gesundheitsgefährlich gelten könne, so kann man in das betreffende Geräth verdünnte Salpetersäure (etwa 1:25) oder Essigsäure füllen, die Säure etwa 12 Stunden in demselben verweilen lassen, schliesslich abgiessen und in einer Porzellanschale zur Trockne bringen. Der Rückstand wird später unter Zusatz von 2—3 Tropfen Salpetersäure in etwa 10—20 CC. Wasser gelöst, wenn nöthig filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und den übrigen Reagentien auf Blei geprüft.<sup>2)</sup> Mitunter kann man durch wiederholte Behandlung mit diesen Säuren den Theil des Bleies, welcher als nachtheilig anzusehen ist, aus der Glasur extrahiren.

§. 424. Handelt es sich um die Frage, ob ein Wein durch Zusatz von Bleizucker geschönt worden, so kann man schon eine vorläufige Untersuchung mit Schwefelwasserstoff direkt im Weine anstellen. Der eventuell fallende schwarze Niederschlag muss dann abfiltrirt und näher auf Blei untersucht werden. Bei Gegenwart ganz kleiner Mengen kann es empfehlenswerth sein, den Wein unter Zusatz von Salpetersäure (etwa 10 CC. auf 1 Liter Wein) und salpetersaurem Ammoniak (20—30 Gramm) zur Trockne zu bringen, den Rückstand im Porzellantiegel, wie oben beschrieben, zu erhitzen und das hier bleibende Residuum weiter auf Blei zu untersuchen. Zu

<sup>1)</sup> Vergl. auch Harvey in *Analyst.* Vol. 6. p. 141 und Bischof in der *Ztschr. f. anal. Chem.*, B. 18. p. 73, Liebermann in der *Pharm. Centralh.* Jg. 1883, p. 10.

<sup>2)</sup> Ebermayer lässt in den Töpfen etc. 8—12 Stunden lang eine Mischung aus 1 Vol. käuf. Essig und 4 Vol. Wasser, der auf jeden Liter 50 Grm. Kochsalz zugesetzt worden, stehen und prüft später mit Schwefelammonium (*Dingler's polyt. Journ.*, B. 223, p. 98. 1877). Siehe auch Gallus *ib.* B. 228, p. 341 u. 442.

bemerken ist, dass nach Storer in solchen weingeistigen Mischungen Schwefelsäure nicht immer das Blei fällt (saure Tartrate!).

§. 425. Ist uns bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung Blei entgegen getreten, so wird es in den meisten Fällen Schwierigkeiten haben, festzustellen, in welcher Form es in das Object gelangte. Nur dort, wo es uns noch gelingt z. B. regulinisches Blei oder Bleioxyd, Mennige, Bleiweiss mechanisch durch Abschleimmen abzuschneiden, oder wo die Säure oder der säureähnliche Körper der Verbindung (chromsaures Bleioxyd, Jodblei) selbst nicht zu den normalen Körperbestandtheilen zählt, würde einige Hoffnung sein, die Frage endgültig erledigen zu können.

Eine weitere Schwierigkeit wird die Frage machen, ob, wo Blei gefunden, dieses in der Absicht angewendet worden, Vergiftung zu veranlassen oder nicht; ob es zufällig oder nicht zufällig in das Object gelangte; vor allem die Frage, ob die gefundene Menge des Bleies im Stande war, schädliche Folgen zu bewirken oder nicht. Der erstere Theil der Frage wird oft vom Chemiker nicht gelöst werden können. Nur dann kann er wenigstens einen Beitrag zur Entscheidung liefern, falls es sich um die Frage handelt, ob das gefundene Blei aus bleihaltigen Geschirren stamme, oder ob es mit Wasser u. dgl. herbeigeführt wurde. Der letztere Theil der Frage wird insofern schon complicirter, als die Ansicht, dass Blei ein normaler Bestandtheil des thierischen Körpers sei, ausgesprochen wurde. Man muss allerdings zugestehen, dass der Bleigehalt, den man als normalen des menschlichen und thierischen Körpers ansehen kann, ein verschwindend geringer ist (Legrip meint 0,0054 pro Mille vom Gewichte der Leber und Milz, Oidtmann fand in 1000 Theilen der Leber eines 56jährigen Geisteskranken 0,001 Theile Bleioxyd und in der Milz 0,003 Theile), dass überhaupt nur in einzelnen Organen (Leber, Milz, Lunge) ein solcher nachweisbar werden dürfte. Aber wenn hienach es auch scheinen könnte, dass mittelst einer quantitativen Bestimmung es leicht werden müsse, zu entscheiden, ob jenes normale Quantum<sup>1)</sup> über-

<sup>1)</sup> Ich muss gestehen, dass mir die Annahme nicht genügend bewiesen zu sein scheint, dass in der That Blei zu den normalen Körperbestandtheilen gerechnet werden dürfe. Dass einzelne Organe eine besondere Neigung besitzen, zufällig in den Körper gelangtes Blei in sich zurückzubehalten und ziemlich lange zu heherbergen, scheint mir über jeden Zweifel erhaben. Dass augenblicklich bei den Einrichtungen unserer Technik und unseres Hauswesens sowohl Menschen wie Thieren mannigfach Gelegenheit geboten sei, Blei zufällig in den Körper aufzunehmen, ist jedenfalls nicht zu läugnen. Dagegen wurde ein normaler Gehalt der meisten Pflanzen an Blei nicht constatirt, ebensowenig wie wir ihn in der Atmosphäre oder im gewöhnlichen Wasser anzunehmen berechtigt sind. Woher soll das Blei überhaupt den Thieren kommen, wenn es sich in ihren normalen Lebensbedürfnissen nicht findet? Es bedarf erst sehr subtil angestellter Versuchsreihen, ehe man diese Frage zum Abschluss bringen kann. Allerdings stehe ich in dieser Annahme im Widerspruche zu den Mittheilungen von Millon und Ulex (a. a. O.). Letzterer hat Blei in ziemlich vielen Thieren nachgewiesen, aber niemals dessen Menge ermittelt. Diese Versuche haben aber auch anderweitig Zweifel erregt. (Vergl. Melsens in den Annal. de chim. et de phys. T. 23, p. 358.)

schritten ist oder nicht, so wird doch diese Mengenbestimmung allein ganz ungenügend bleiben, so lange wir nicht zugleich wissen, welches die Form war, in der das überschüssig vorhandene Blei in den Organismus gelangte, oder wenn nicht der Sectionsbefund so deutlich ausgesprochene Facta liefert, dass schon aus ihnen geschlossen werden darf, dass eine Vergiftung geschehen sei.

§. 426. In exhumirten Leichen wird sich Blei noch längere Zeit nach dem Tode nachweisen lassen, nur ist auch bei Untersuchung solcher die Frage ins Auge zu fassen, ob nicht das Blei später zufällig in die Ueberreste gelangt sei (etwa von bleihaltigen Zierrathen). Wie leicht wäre es auch möglich, dass im Inhalte des Darmes eine Schrotkugel gefunden würde, die mit genossenem Wild in denselben gekommen war. Auch bedient sich das Volk mitunter bei anhaltender Verstopfung der Schrotkörner in ähnlicher Weise, wie man sonst wohl Quecksilber anwendet. Allerdings sollten bei der physikalischen Untersuchung des Objectes derartige Dinge wie Schrotkörner, Münzen etc. bemerkt werden.

§. 427. Von den Eigenschaften des Bleies und seiner wichtigeren Verbindungen ist noch folgendes zu berichten:

Metallisches Blei ist ausgezeichnet durch seine blaugraue Farbe, seine Weichheit, durch seinen niederen Schmelzpunkt 322° (nach Dalton und Chrigh-ton, 326° nach Riemsdyk, 334° nach Kupfer und Person) und sein hohes specifisches Gewicht (11,37 bei 0°). Schon an gewöhnlicher (feuchter) Luft oxydirt es sich oberflächlich zu Suboxyd, beim Erhitzen oxydirt es sich leicht (Bleiasche), in höherer Temperatur ist es flüchtig und verbrennt dabei zu Bleioxyd (Bleirauch der Hütten, in dem aber meistens noch beträchtliche Mengen nicht oxydirten Bleies vorkommen. Gerade diese Form ist höchst gesundheitsgefährlich). Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirken wenig, concentrirte Schwefelsäure löst etwas Bleioxyd, welches beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol zum grossen Theile in Form eines weisslichen Schlammes wieder heraus fällt (Bleigehalt der gewöhnlichen Schwefelsäure und der mit dieser bereiteten Präparate — Weinsäure etc.). Mässig verdünnte Salpetersäure löst leicht zu salpetersaurem Bleioxyd, welches aber in concentrirter Salpetersäure schwer löslich ist. Essigsäure, Citronensäure, Milchsäure mögen bei völligem Luftabschluss ohne Wirkung sein, bei Gegenwart von atmosphärischer Luft lösen sie beträchtliche Mengen von Blei auf.

Bleioxyd findet sich im Handel theilweise blättrig krystallinisch, theilweise amorph. Bei höherer Temperatur ist es weniger flüchtig als Blei selbst, weshalb man in der gerichtlich chemischen Analyse beim Erhitzen bleihaltiger Gemenge dafür Sorge tragen muss, dass das Blei oxydirt bleibt. In Wasser ist es etwas löslich (etwa in 7000 Theilen) und ertheilt demselben alkalische Reaction (Bleioxydhydrat ist leichter löslich). Das trockne Bleioxyd nimmt aus der Luft Kohlensäure auf. Salpetersäure löst leicht, ebenso Essigsäure und andere organische Säuren. Kali und Natronlauge, auch Kalkwasser lösen Bleioxyd; ebenso fette Oele.

Von den Salzen des Bleioxydes sind das schwefelsaure (Nebenprodukt bei der Bereitung von essigsaurer Thonerde in den Färbereien), kohlen-saure, das phosphorsaure, chromsaure, auch Chlorblei schwer löslich, das essigsäure, das basisch-essigsäure, salpetersaure leicht löslich. Das phosphorsaure Salz schmilzt vor dem Löthrobre und erstarrt später krystallinisch. Das neutrale chromsaure Bleioxyd ist durch seine schön gelbe Farbe ausgezeichnet (Chromgelb etc). Die basischen Verbindungen der Chromsäure mit dem Bleioxyde sind theilweise orange, theilweise roth (Chromorange, Chromroth, vergl. Chrom).

Das basisch kohlen-saure Bleioxyd ist durch seine hellweisse Farbe ausgezeichnet, sowie durch das starke Deckvermögen, welches seine Anwendung zu Oelfarben veranlasst. Es muss beim Glühen seine Kohlensäure abgeben, sich in Salpetersäure lösen, von Schwefelwasserstoff geschwärzt werden (Unterschied von Zinkweiss).

Essigsäures Bleioxyd krystallisirt wasserhaltig, in farblosen monoklinischen Krystallen. Es verwittert an der Luft, entlässt dabei einen Theil seiner Säure. In Wasser löst sich das reine Salz leicht (etwa in 8 Theilen kalten und  $1\frac{1}{2}$  Theilen kochenden Wassers); auch in Weingeist ist es löslich.

Mennige ist leicht erkennbar durch ihre rothe Farbe, in Wasser fast unlöslich zu nennen. Mit Salpetersäure wird sie in sich lösendes Bleioxyd und ungelöst bleibendes braunes Bleisuperoxyd gespalten. Concentrirte Essigsäure löst völlig.

Bleisuperoxyd hat wohl nur insofern Anspruch darauf, hier erwähnt zu werden, als dasselbe jetzt vielfach bei der Fabrikation von Phosphor-Zündhölzchen verbraucht wird. Oft kommt es in Gemengen mit salpetersaurem Blei in den Handel (dargestellt durch Behandlung von Mennige mit Salpetersäure).

Es ist braun, in Wasser fast unlöslich, scheint aber, angefeuchtet, allmählig an der Luft zersetzt zu werden. Beim Glühen giebt es Bleioxyd, sehr viele oxydirbare Körper (organische Stoffe, schweflige Säure etc.) oxydirt es, Jodkaliumkleister färbt es blau. In einzelnen Säuren (Essigsäure) löst es sich unverändert, in anderen unter Abgabe von Sauerstoff. Mit Salzsäure giebt es Chlorblei unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlor.

§. 428. Quantitative Bestimmung des Bleies. Für den uns vorliegenden Zweck erscheint es genügend, das Blei als Schwefelblei zu füllen und zu wägen. Man stellt sich zunächst eine Lösung dar, die alles Blei enthält. Gegenwart von viel freier Säure, ebenso höhere Temperatur kann die Fällung des Schwefelbleies theilweise verhindern. Man kann aus diesem Grunde die Fällung nur für vollkommen halten, wenn nach dem Filtriren des Schwefelbleies das Filtrat, mit Schwefelwasserstoffwasser verdünnt, keinen schwarzen Niederschlag mehr giebt. Gegenwart von viel überschüssiger Salpetersäure ist ebenfalls wegen des sich bildenden freien Schwefels unangenehm. Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelblei wird bald abfiltrirt, vom beigemengten Schwefel kann es nach Löwe<sup>1)</sup> nicht mittelst schwefligsauren Natrons befreit werden. Es sind deshalb nicht dieselben Maassregeln brauchbar wie beim Schwefelsilber, namentlich auch, weil beim Trocknen des Schwefelbleies leicht ein Theil zu schwefelsaurem Bleioxyd oxydirt wird.<sup>2)</sup> 100 Theile Schwefelblei enthalten 86.61 Theile Blei. Am besten ist es, auf trockenem Wege den überschüssigen Schwefel zu entfernen, indem man das Schwefelblei vom Filter fortnimmt, das Filter für sich verbrennt, seine Asche mit dem Schwefelblei und etwas überschüssigem Schwefel mengt, Alles in einen Porzellantiegel bringt und in diesem zum Rothglühen erhitzt, indem man einen Strom trocknen Wasserstoffgases in den Tiegel leitet (vergl. hierüber Rodwell a. a. O.). Endlich könnte man das Schwefelblei auch mittelst rauchender Salpetersäure zu salpetersaurem Bleioxyd oxydiren, das letztere im Porzellantiegel zur Trockne verdunsten, mit Schwefelsäure anfangs gelinde erhitzen, später die

<sup>1)</sup> A. a. O.

<sup>2)</sup> Vergl. hierüber auch Rodwell im Journal of the Chem. Soc. Ser. 2. V. 1, p. 42.

Hitze so hoch treiben, dass alle überschüssige Schwefelsäure entweicht und dann endlich das schwefelsaure Bleioxyd wägen. 100 Theile enthalten 68,319 Theile Blei.<sup>1)</sup>

### K u p f e r.

§. 429. Wegen der vielfältigen Anwendung von Kupfer und seinen Präparaten zu den mannigfachsten Zwecken und wegen Bekanntschaft des Publicums mit den giftigen Eigenschaften derselben gehören Kupfervergiftungen, sowohl absichtliche wie zufällige, nicht zu den Seltenheiten. Besonders die häufige Anwendung von Geräthen aus Kupfer oder dessen Legirungen mit Silber, Zink, Zinn etc. bei Bereitung von Nahrungs- und Genussmitteln, die Geneigtheit des Metalles, in chemische Verbindungen einzugehen; die Fähigkeit des thierischen Körpers, gewisse Mengen von Kupfer in sich aufzunehmen, ja, die Verbreitung, die Kupferverbindungen als scheinbar normale Bestandtheile des thierischen und pflanzlichen Körpers besitzen, tragen dazu bei, die Frage, ob irgendwo eine Vergiftung mit Kupferverbindungen geschehen oder beabsichtigt sei, zu einer ziemlich complicirten zu machen. Auch nehmen einzelne in der Technik gebräuchliche Legirungen die Aufmerksamkeit des Gerichtschemikers in Anspruch, da das Kupfer in ihnen noch grössere Neigung zu chemischer Vereinigung besitzt als gewöhnlich.

§. 430. Unter den Verbindungen, die in der Technik oder Medicin gebraucht werden und mit denen vorzugsweise leicht eine Vergiftung geschehen könnte, sind folgende zu nennen: Kupferoxyd, ein häufig vorkommender Abfall der Kupferschmieden (Hammer Schlag); einzelne seiner Hydrate und Gemenge derselben mit basischen Salzen, die, wie z. B. das Bremerblau, als Malerfarbe benutzt werden; Kupferoxydul, als Malerfarbe und zum Färben von Glas und Porzellan gebraucht; das basische Chlorid des Kupfers, Braunschweiger Grün, ebenfalls als Malerfarbe angewendet; schwefelsaures Kupferoxyd, häufig zur Darstellung anderer Kupferpräparate, in der Färberei<sup>2)</sup> und in der Medicin verwendet (das bei Weitem am häufigsten in verbrecherischer Absicht missbrauchte Kupfersalz — hie und da von Bäckern dem Weizenbrode zugesetzt, um demselben ein besseres Aussehen zu ertheilen). Weizen, vor der Aussaat mit Kupfervitriol benetzt! — Eisenbahnschwellen, die mit Kupfer- oder Zinkvitriol imprägnirt waren, als Brennholz! (Cuprum sulfuricum ammoniatum.) Das basisch kohlenensaure Kupferoxyd ist als eine mitunter als Farbe benutzte Substanz beachtenswerth, dann aber besonders deshalb, weil sich diese Verbindung häufig auf Kupfer-

<sup>1)</sup> Ueber die Löslichkeitsverhältnisse desselben vide Rodwell (Journal of the Chem. Soc. v. 15, p. 59) und Stammer (in Dingler's polyt. Journal, Bd. 165, p. 209), beide im Auszuge mitgetheilt in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 1, p. 481.

<sup>2)</sup> Anwendung zur Tinte.

geräthen bildet, wo diese der Luft und zugleich der Feuchtigkeit zugänglich sind. Das neutrale essigsäure Kupferoxyd wird sowohl in der Medicin, wie namentlich in der Färberei angewendet: das basisch essigsäure Kupferoxyd als Malerfarbe, auch zur Darstellung einzelner zusammengesetzter Medicamente gebraucht (Ceratum viride, Oxymel Aeruginis, Aqua coerulea). (Lapis divinus etc.) Die unter dem Namen des Schweinfurter Grüns, des Neuwieder, des Scheele'schen Grüns bekannten Präparate sind schon bei Gelegenheit des Arsens besprochen. — (Briefoblaten, Confect, Liqueure z. B. Absynth mit kupferhaltigen Farben gefärbt!)

Besondere Aufinerksamkeit verlangt das metallische Kupfer selbst, da dasselbe der Leichtigkeit seiner Bearbeitung, seiner Dauerhaftigkeit und anderer Eigenschaften halber sich ganz besonders gut zur Herstellung der verschiedenartigsten Geräthe für öconomische Zwecke eignet. Dass derartige Geräthe sicher oft missbraucht werden, ist ausser jedem Zweifel. Eine Zusammenstellung solcher Fälle, in denen durch kupferne Geräthe Vergiftungen veranlasst wurden, bietet uns Chevalier. Wenn wir schon vorhin erwähnten, dass metallisches Kupfer bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit sich auf seiner Oberfläche leicht mit einer Schicht basisch kohlensauren Salzes überkleide, so ist ferner daran zu erinnern, dass eine noch bei Weitem grössere Neigung vorhanden ist, mit anderen organischen und unorganischen Säuren, wenn diese selbst sehr verdünnt sind, sich zu Salzen zu vereinigen, sobald zu gleicher Zeit atmosphärischer Sauerstoff zugegen ist.

Wie schnell sehen wir auch verdünnten Essig<sup>1)</sup> sich durch gelöstes essigsäures Kupferoxyd grün färben, wenn er in einem kupfernen Geschirre aufbewahrt wird? Gewöhnlich ist man der Ansicht, dass man ohne Schaden Flüssigkeiten mit verdünnten Säuren in kupfernen Gefässen aufkochen kann, dass nur bei oder nach dem Erkalten sich die chemische Wirkung der Säure auf das Kupfer einstelle. Indessen ist hier doch zu entgegnen, dass, da beim Kochen die Einwirkung der Luft wohl bis zu einer gewissen Grenze durch die sich bildenden Dämpfe verringert wird, dieselbe dennoch immer nicht ganz aufhört und deshalb auch nicht behauptet werden darf, dass absolut kein Kupfer in Lösung gelange. Beim Kochen von Gemüse, beim Einmachen von Früchten, bei Bereitung der essighaltigen Flüssigkeiten, mit denen einzelne Vegetabilien conservirt werden sollen (Gurken, Kapern etc.), nimmt man mit Vorliebe kupferne Geräthe, damit die Präparate eine schöne Farbe behalten. Gerade aber der Umstand, dass dies möglich, kann nur durch die Annahme, dass Spuren von Kupfer in Lösung gelangen, die nun selbst wieder in eigenthümlicher Weise auf den Farbstoff des Vegetabilis wirken, erklärt werden. Man braucht z. B. nur die im Handel vor-

<sup>1)</sup> Wie oft treffen wir in källichem Essig Spuren von Kupfer, wenn man nicht dieses Metall bei seiner Bereitung möglichst fern gehalten?

kommenden Kapern zu untersuchen, um sich zu überzeugen, dass sie Gehalt an Kupfer besitzen. An den Unfug, der ausserdem nicht selten von Victualien-Händlern ausgeübt wird, dass sie absichtlich Kupfersalze in saure, für die oben erwähnten Zwecke bestimmte Flüssigkeiten bringen, um ihren Fabrikaten gutes Ansehen zu ertheilen, will ich hier ebenfalls erinnert haben.<sup>1)</sup>

Was bei Einwirkung von verdünnten Säuren bei gleichzeitiger Gegenwart von Luft stattfindet, geschieht auch, wenn statt ersterer solche Flüssigkeiten anwesend, die freies Ammoniak oder einzelne Salze des Ammoniaks enthalten. Auch hier gehen allmählig nachweisbare Mengen von Kupfer in Lösung. Dies dürfte zum Theil die Ursache sein, weshalb man Wasser, welches durch Kupferröhren geleitet war, kupferhaltig fand.<sup>2)</sup>

Ebenso findet eine Einwirkung auf Kupfer statt, wenn fette Oele mit demselben in Berührung kommen, auch solche Fette, die bei gewöhnlicher oder nicht zu hoher Temperatur starr sind, wenn man sie in geschmolzenem Zustande einwirken lässt. Man erkennt dies schon an der grünen Färbung, die ein Fett unter derartigen Umständen annimmt.<sup>3)</sup>

Selbst der sonst so indifferente Alkohol nimmt bei Berührung mit Kupfer, wenn zugleich atmosphärische Luft mitwirken kann, nachweisbare Mengen von Kupfer auf (allerdings wohl nur dadurch, dass er selbst zunächst zu Essigsäure oxydirt wird und diese weiter auf das Kupfer wirkt). Letztere Erfahrung ist bei Ueberwachung der Branntweinfabriken zu berücksichtigen. Es ist zu verlangen, dass die Schlangenröhren und sonstigen Vorrichtungen zur Condensation des Weingeistes, wenn sie aus Kupfer gefertigt sind, gut verzinnt werden.<sup>4)</sup> Besonders ist dies nothwendig in den Apparaten, die zur Destillation von Liqueuren bestimmt sind, weil hier oft mit dem Weingeist schon fertige flüchtige organische Säuren mit in das Destillat geführt werden sollen. Wenn ein Fall<sup>5)</sup> mitgetheilt wurde,

<sup>1)</sup> Eine Commission des Pariser Gesundheitsrathes (Ref. Brouardel et Galipe) hat sich dahin ausgesprochen (1880), dass in 100 Grm. Conservengemüse bis zu 4 Milligr. Kupfer geduldet werden können. Cronquist hat mitunter bis zu 0,02% gefunden, ebenso Charles, Holdermann in Gurken 0,045% CuO.

<sup>2)</sup> Vergl. Reichardt im Arch. f. Pharm., Bd. 2 (3 R.), p. 513 (1872).

<sup>3)</sup> Wenn man bei den Arbeitern der Kupferwerkstätten oft an den Kopfhäaren eine grünliche Färbung beobachtet, so ist dieselbe wohl dadurch zu erklären, dass in den Haaren kupferhaltiger Staub durch das natürliche, oder als Pomade und Haaröl in das Haar gebrachte Fett zu einer intensiv grün gefärbten fettsauren Verbindung umgewandelt wurde. Eine Vergiftung durch kupferhaltiges Schmalz hat van der Weide beschrieben. (Americ. Journ. of Pharm., Jahrg. 1869, March.) Im gefälschten Olivenöl erkennt man das absichtlich zugesetzte Kupfer nach Cailletet durch aeth. Lösung von Pyrogallol, die Braunfärbung bewirkt.

<sup>4)</sup> Eine schlechte Verzinnung schadet mehr als sie nützt, weil sie die nicht mit Zinn überzogenen Stellen nur um so mehr geneigt macht, chemisch angegriffen zu werden. Ueber kupferhaltigen Branntwein ist auch nachzulesen im Arch. f. Pharm. Jg. 1881, Bd. 19, p. 161.

<sup>5)</sup> Vergl. Apotheker. Jahrg. 5, No. 22.

bei dem ein in kupfernen, nicht verzinneten Geräthen destillirtes Kirschwasser heftige Erkrankungen hervorrief, so glaube ich diese Wirkung darauf schieben zu müssen, dass Mengen von Kupfer (die nachgewiesen wurden) in das Destillat gelangten, weil sie mit der Blausäure des Kirschwassers sich zu Cyankupfer verbinden konnten.

Man wird behaupten dürfen, dass die vorher gemachten Bemerkungen mehr von theoretischer als praktischer Bedeutung wären, dass in den meisten Fällen, mögen nun saure oder ammoniakalische oder fetthaltige Nahrungsmittel u. s. w. in kupfernen Geräthen bereitet werden, nur so minutiöse Mengen von Metall in Lösung gelangen, dass diese unmöglich eine schädliche Wirkung ausüben können. Dagegen ist aber einzuwenden, dass, wenn letzteres auch für gewöhnlich zutreffen mag, dennoch Verwicklungen möglich sind und vielfach in der Praxis eintreten, unter denen die Menge des aufgenommenen Stoffes grösser, die Verbindungsform, in der er gelöst wird, energischer wirkend gefunden werden. Sollten aber selbst niemals so grosse Mengen Kupfer unter den vorgeführten Umständen gelöst werden können, dass sie schädliche Folgen veranlassen müssen, so kann hier eine Besprechung jener Möglichkeiten schon deshalb nicht überflüssig erscheinen, als sie als Beispiele dafür dienen werden, wie kleine Mengen Kupfer, die man etwa bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung gefunden hat, in das Untersuchungsobjekt, ohne dass die Absicht eines Verbrechens vorlag, gelangen konnten.

§. 431. Die vorher genannten Kupferpräparate sind theilweise schon als solche löslich (Kupfervitriol, neutrales essigsäures Kupferoxyd etc.), die übrigen gehen mit den Flüssigkeiten, denen sie im thierischen Körper begegnen, wenigstens theilweise, in Lösung. Dass reines metallisches Kupfer, wenn es in den Darm von Thieren kommt, in kleinen Mengen gelöst wird, kann wohl nicht geleugnet werden.<sup>1)</sup> Kupferne Gegenstände, wenn sie zufällig verschluckt wurden, zeigen wo sie per anum wieder fortgeschafft werden, sich auf ihrer Oberfläche afficirt, dass aber unter solchen Umständen so grosse Mengen des Metalles zur Resorption kämen, dass diese Intoxicationerscheinungen hervorzurufen vermöchten, ist nicht anzunehmen. (Selbst falls sie durch mechanische Einflüsse im Körper zurückgehalten würden, wird das Kupfer mit einer Hülle von Schwefelkupfer umgeben, die, wenn auch nicht ganz indifferent, so doch wenig löslich ist.) Dagegen will man üble Folgen beobachtet haben, wo an künstlichen Gebissen Einfassungen von Kupfer angebracht waren. Eine besondere Verwandtschaft zum Chlor, wie sie beim Quecksilberoxydul und beim Silber und Blei existirt, ist allerdings (wenn auch in geringerem Grade) beim Kupferoxydul vorhanden, doch sind die Verbindungen desselben sehr unbeständig und zur Oxydation geneigt. Die Kupfer-

<sup>1)</sup> Toussaint (Caspar's Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medicin, Bd. 12, p. 228), behauptet das Gegentheil.

oxydverbindungen sind weniger als die des Silberoxydes und der Quecksilberoxyde zur Reduction disponirt.

Kupferlösungen haben beim Zusammenkommen mit Albuminaten grosse Neigung, ihr Kupfer an diese abzugeben. Eiweiss wird durch Kupferoxydsalze coagulirt, thierische Gewebe gehen theilweise mit denselben in einen mehr verdichteten Zustand über. Im Verlaufe des Darmtractus werden die im Speisebrei entstehenden Albuminatverbindungen, wie Bielicki nachgewiesen hat, allmählig zersetzt, das Eiweiss resorbirt. Ob die Resorption des Kupfers, seine Aufnahme ins Blut ebenfalls in Form einer Albuminat- und Peptonverbindung geschehe, ist mit Sicherheit nicht festgestellt. Sicher ist dagegen, dass es überhaupt ins Blut gelangt und dass es aus diesem wiederum vorzugsweise in der Leber abgeschieden wird.<sup>1)</sup> Der Gehalt der Leber an Kupfer zeigt sich bei Vergiftung mit diesem Metalle grösser, als ihrem Gehalte an Blut correspondirt, und, wie Rabuteau zeigte, wird Kupfer sehr lange in der Leber zurückgehalten. Die Ausscheidung des Kupfers erfolgt, wie es scheint, grösstentheils durch die Galle. Dass das Kupfer im untern Theile des Darmes in Schwefelmetall übergehe und als solches mit den Faeces entleert wird, wird von Husemann und Anderen behauptet. Ein kleiner Theil des Kupfers scheint auch mit dem Harne, vielleicht auch mit dem Speichel und, nach Clapton, mit dem Schweisse aus dem Körper entfernt zu werden.

§. 432. Acute Vergiftungen durch Kupfer mit tödtlichem Ausgange sind selten, weil meistens sehr schnell der grössere Theil des Giftes wieder durch Erbrechen fortgeschafft wird; man hat dabei alle Theile des Darmes entzündet gefunden, mitunter an den Schleimhäuten desselben blaue, grüne oder braune Flecken. (Icteriche Färbung der Haut und des Harnes.) Chronische Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange sind ebenfalls nicht sehr häufig, oder mindestens weit seltener, als durch Blei und Quecksilber bewirkte. Bei längerer Zufuhr sehr kleiner Mengen von Kupferverbindungen fand sich die Magen- und Darmschleimhaut mitunter afficirt, theilweise im Zustande der Entzündung. Diese Veränderungen verschwanden aber meistens bald wieder, sobald in der Zufuhr eine Unterbrechung eintrat. Nur bei sehr lange fortgesetzter Einwirkung steht tödtlicher Ausgang zu befürchten.<sup>2)</sup>

§. 433. Sind Gemische organischer Stoffe mit Kupferverbindungen chemisch zu untersuchen, so liefert die Zerstörungsmethode mit chloresurem Kali und Salzsäure das Kupfer als Chlorid in Lösung. Die wässrige Lösung dunstet beim Kochen kein Kupfersalz ab. Soll sie mit Schwefelwasserstoff später unter-

<sup>1)</sup> Ueber Wirkungen des Kupfers und seiner Verbindungen siehe Burg und Ducom im Journ. de Pharm. et de Chim. 4 Sér. T. 25, p. 546 (1877).

<sup>2)</sup> Kupferacetatvergiftung v. Köck im N. Repert. f. Pharm., Bd. 22, p. 401 (1873).

sucht werden, so ist dafür Sorge zu tragen, dass nur wenig freie Säure vorhanden sei.

§. 434. In diesem Falle wird das in der Flüssigkeit vorhandene Kupfer mittelst Schwefelwasserstoff als schwarzes Schwefelkupfer präcipitirt. Um sicher zu sein, dass die Präcipitation vollendet sei, kann man, nachdem man das Schwefelkupfer abfiltrirt, mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser das Filtrat (gleiche Volumina) verdünnen und sehen, ob dann noch erneuerte Abscheidung von Schwefelkupfer erfolge. Dieses wird früher als das Schwefelarsen und Schwefelantimon aus der Lösung gefällt.

Der Niederschlag von Schwefelkupfer ist geneigt, sich an der Luft zu oxydiren und als schwefelsaures Kupferoxyd wieder in Lösung zu gehen. Es muss deshalb schnell und bei möglichstem Abschluss von Luft abfiltrirt und mit luftfreiem (ausgekochtem) Wasser ausgewaschen werden, welches etwas Schwefelwasserstoff enthält. In Ammoniak ist Schwefelkupfer bei Luftabschluss kaum löslich, in Schwefelammonium etwas<sup>1)</sup>, wenn es frisch gefällt und noch feucht ist. Cyankaliumlösung löst. Sehr leicht löst es sich in Salpetersäure zu salpetersaurem Kupferoxyd.

§. 435. Die Lösung des Nitrates ist blaugrün; dieselbe wird im Wasserbade zur Trockne gebracht, anhängende organische Substanz durch wiederholtes Eindampfen mit rauchender Salpetersäure oder durch Erhitzen mit salpetersaurem Ammoniak beseitigt. Der Rückstand wird dann in Wasser gelöst und kann nun an folgenden Reactionen erkannt werden:

1) Aetzammoniakflüssigkeit bringt einen bläulichen Niederschlag hervor, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels sich leicht lösen muss zu tiefblaurblauer Lösung<sup>2)</sup> (Empfindlichkeitsgrenze 1:20000).

2) Gelbes Blutlaugensalz verursacht in der mit wenig Salzsäure versetzten Flüssigkeit einen braunrothen Niederschlag. Bei sehr verdünnten Flüssigkeiten entsteht nur eine röthliche Färbung, die man besonders deutlich sieht, wenn man ein weisses Blatt Papier hinter das Reagenglas bringt (bis 1:200000). Der Niederschlag ist in Ammoniak löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Ammoniaklösung ab.

3) Verdünnte Blausäure und etwas Guajactinctur lassen in der sehr verdünnten Lösung (1:500000) noch blaue Färbung eintreten, die man besonders deutlich erkennt, wenn man mit einigen Tropfen Chloroform schüttelt. Letzteres löst das blaue Zersetzungsprodukt des Guajac.

4) Metallisches Eisen fällt Kupfer. In verdünnten Lösungen überzieht sich ein blankes Eisenstück (Messerklinge) mit einer rothen Schicht von Kupfer. Husemann giebt an, dass auch bei Verdünnungen von 1:15000 der Niederschlag erfolgt. Eine Bemerkung Roussin's

<sup>1)</sup> Vergl. Bloxam im „Apotheker“. Jahrg. 5, p. 262.

<sup>2)</sup> Spectralanalyt. Nachw. von Kupfer in Lebensmitteln siehe Wolff in der Ztschr. f. anal. Chem. Jg. 18, p. 41.

gegen diese Reaction ist nachzulesen in Tardieu's „Etude méd. lég. et clinique sur l'empoisonnement“.

Auch Zink fällt Kupfer aus seinen Lösungen, namentlich wenn sich diese in einem Platingefässe befinden, in das man den Zinkstab eintaucht. Hier schlägt sich das Kupfer auf dem Platin nieder. Nach Husemann kann noch 0,00024 Grm., in einigen Tropfen Wasser gelöst, so nachgewiesen werden. Flüchtige Verbindungen, dem Arsen- und Antimonwasserstoff correspondirend, treten bei Einwirkung von Zink und verdünnter Säure auf Kupferlösungen nicht auf. Sehr vollständig kann man das Kupfer namentlich aus der mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit abscheiden, wenn man diese in einen Platintiegel bringt, den man zum negativen Pol einer Bunsen'schen Batterie von 1--2 Plattenpaaren macht und in den man einen starken Platindraht bis zur Mitte der Flüssigkeit eingetaucht, welchen man als positive Electrode dienen lässt. Man lässt den Strom etwa 3 Stunden wirken.<sup>1)</sup> Die Methode dürfte, wenn die Flüssigkeit nicht zu sauer ist, gestatten, die kleinsten Mengen Kupfer, welche überhaupt nachweisbar sind, sichtbar zu machen. Bei Untersuchung von Secreten oder (mit Salpetersäure bereiteten) Auszügen von Körpertheilen verwenden Mayençon und Bergeret das in §. 395. 3 beschriebene electrolytische Verfahren. Der mit Chlor behandelte Platindraht wird auf mit Kaliumeisencyanürlösung befeuchtetes Papier gebracht, worauf ein brauner Strich entstehen muss.

Hat man noch Kupferlösung zur Verfügung, so kann man noch folgende Versuche anstellen:

5) Kali- und Natronlauge bringen in verdünnten kalten Lösungen grünliche oder blaue Niederschläge hervor, die sich beim Erhitzen (in der Flüssigkeit) schwarz färben. Kocht man ein Gemisch von Kupfersalz, Kalihydrat und Traubenzucker (derselbe verhindert wie auch Weinsäure die Fällung des Oxydhydrates), so entsteht ein gelber Niederschlag von Oxydulhydrat, der bei längerem Kochen zu rothem wasserfreien Oxydul wird. Selbst schon bei längerem Stehen in gewöhnlicher Temperatur erfolgt Abscheidung des gelben Niederschlages.

6) Kohlensaures Kali, Natron und kohlensaurer Baryt bringen blaugrüne Niederschläge hervor, die beim Erhitzen ebenfalls schwarz werden.

7) Kohlensaures Ammoniak wirkt wie Aetzammoniak, nur dass die Lösung im Ueberschusse des Reagens nicht so tief blau gefärbt ist, wie bei diesem.

8) Jodkalium und Rhodankalium fällen weisse Niederschläge, resp. von Kupferjodür und Kupferrhodanür. Bei Anwendung des ersteren Reagens ist die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit braun von ausgeschiedenem Jod.

9) Xanthogensaures Kali giebt gelben Niederschlag (bei 1:300000).

<sup>1)</sup> Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chemie, Jahrg. 3, p. 334.

10) Pyrogallol in kalt gesättigter Lösung von Natriumsulfid färbt blutroth. (Nach Aliauet bei 0,00000033 Kupfersulfat = 0,000000135 Cu in 1 CC.)

11) Schwefelammonium wirkt ähnlich dem Schwefelwasserstoff, löst aber leicht einen Theil des Schwefelkupfers.

12) Der Weingeist- oder Gasflamme ertheilen Kupfersalze blaue oder grüne Färbungen, die, im Spectralapparate gesehen, sich durch einzelne Linien besonders auszeichnen.<sup>1)</sup>

13) Glasflüssen ertheilen Kupferoxydsalze blaugrüne Färbung, die Gläser färben sich, der Reductionsflamme ausgesetzt, roth.

§. 436. Werden kupferhaltige organische Gemenge ausgetrocknet, dann verbrannt, so lässt sich aus der Asche (resp. Kohle) mittelst kochender Salpetersäure Kupfer anziehen, indessen ist hiebei doch Gelegenheit zu Verlusten, da beim Erhitzen Spuren von Kupfer, z. B. in Form von Kupferchlorid verflüchtigt werden können. Auch ein Verpuffen solcher Gemenge mit chloresauerm oder salpetersauerm Salz lässt sich schwer so bewerkstelligen, dass nicht, allerdings sehr kleine, Spuren von Kupfer dabei verloren gingen. Trotzdem wird, da bei der Zerstörung mit chloresauerm Kali und Salzsäure unzersetzt bleibende Antheile der organischen Substanz einer vollständigen Fällung des Schwefelkupfers mittelst Schwefelwasserstoffs entgegenwirken können<sup>2)</sup>, sich das Verpuffen mit salpetersauerm Salze für manche Fälle als die vortheilhaftere Methode empfehlen. Das Kupfer wird bei dieser Gelegenheit, je nach der Menge des angewendeten salpetersauren Salzes und je nach der Temperatur, die man eingehalten hat, als Kupferoxyd oder als salpetersaures Kupferoxyd (in Doppelverbindung mit unzersetztem salpetersauren Salz) zurückbleiben. Ersteres ist unlöslich, schwarz, letzteres löslich. Soll der Rückstand der Verpuffung weiter untersucht werden, so ist es gut, vorher die Salpetersäure und besonders die salpetrige Säure fortzuschaffen.

Namentlich empfehle ich den Weg durch Verpuffung dort einzuschlagen, wo man mit Zucker eingekochte Früchte, Confituren u. dergl. auf Kupfer prüfen soll. (Conf. §. 339).

§. 437. Auch um Brod auf Kupfervitriol zu untersuchen, empfehle ich diese Methode. Will man schnell darüber orientirt sein, ob bei einer Brodsorte Kupfervitriolgehalt zu erwarten sei, so kann man ein Verfahren benutzen, welches Hadow in Vorschlag gebracht.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Vergl. hierüber Simber's Mittheilungen in Poggendorff's Annal. d. Phys. Bd. 115, p. 242.

<sup>2)</sup> Vergl. Bechamp im Annal. d'Hyg. et de Méd. légale. Jan. 1860. Nach ihm soll die Fällung durch Schwefelwasserstoff vollständiger sein, wenn man vorher mit Ammoniak übersättigt. Selbstverständlich geht unter diesen Umständen auch alles Eisen in den Niederschlag. Es muss derselbe daher wieder gelöst und das Kupfer für sich aus der sauren Lösung gefällt werden. Uebrigens hatte Bechamp die organische Substanz mit einem Gemische rauchender Salzsäure (3 Theile) und Salpetersäure (1 Theil) zerstört. Ein Auszug seiner Arbeit befindet sich in Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. Jahrg. 1, p. 119.

<sup>3)</sup> Chem. News. 1862, No. 146, p. 146. Im Auszuge in Fresenius' Zeitschr.

Oder man kann nach Schmidt das Brod mit einem spirituösen Auszug aus Guajacholz und etwas Ol. Spicae zusammenbringen. Kupfer wird durch Blaufärbung erkannt.

In manchen Fällen lässt sich in einem Nahrungsmittel, in Medicamenten (Pflanzenauszügen etc.), die man schnell auf Kupfer untersuchen will, dieses dadurch auffinden, dass man, wenn nöthig, die Substanz in essigsäurehaltigem Wasser auflöst oder mittelst desselben extrahirt (wenn die Substanz von vornherein flüssig, nur mit Essigsäure ansäuert) und dann eine Zeit lang (eine halbe bis mehrere Stunden) einen blanken Eisen- oder Zinkstab hineinstellt, der sich, wenn nicht zu geringe Spuren vorhanden, nach jener Zeit überkuppert zeigt. Nach Hager<sup>1)</sup> ist der Versuch so anzustellen, dass man in die Flüssigkeit einen Platindraht setzt, den man an einem Ende wie eine Spiralfeder umgebogen und durch dessen Windungen man ein Stück Eisendraht gesteckt hat. Das Kupfer schlägt sich unter diesen Umständen auf dem Platin nieder. Der Platindraht kann mit Wasser abgespritzt, dann mit etwas Salpetersäure erwärmt, das in letzterer sich lösende Kupfer mit Ammoniak etc. nachgewiesen werden. Cresti combinirt Zink und Platindraht, bringt den mit Wasser abgewaschenen Platindraht einen Augenblick in ein Gemenge von Brom- und Bromwasserstoffdampf, wobei er violett werden soll (ein Milliontel Kupfer).

§. 438. Um kupferhaltigen Branntwein auf seinen Kupfergehalt zu untersuchen, würde ich nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure den Alkohol abdunsten und den wässrigen Rückstand dem electrolytischen Versuche (§. 435. 3) unterwerfen oder mit Ferrocyankalium oder mit Blausäure und Guajac prüfen (siehe auch Nessler und Barth).

§. 439. Dass bei allen Untersuchungen auf Kupfer mit ängstlicher Gewissenhaftigkeit dafür gesorgt werden muss, zufällige Verunreinigung der Materialien (destillirtes Wasser, Filtrirpapier, Kali- und Natronsalze etc.) mit Kupfer zu vermeiden, ist schon früher besprochen.

§. 440. Ist Kupfer bei einer gerichtlichen Untersuchung gefunden, so entsteht zunächst die Frage, konnte in dem Object derselben Kupfer als normaler Bestandtheil des ganzen Objectes oder eines seiner Gemengtheile vorhanden sein. Abgesehen von den mineralischen Stoffen, für die sich kaum etwas Allgemeines hinsichtlich dieser Frage aufstellen lässt, wären hiebei namentlich diejenigen Gemengtheile ins Auge zu fassen, welche ihren Ursprung dem Pflanzen- oder Thierreiche verdanken. Die bezügliche

f. anal. Chemie, Jahrg. 2, p. 97. Schweiz. Wochenschr. f. Pharm., Jg. 1886, No. 43. Ueber die Frage, ob solche Zusätze geduldet werden können, siehe Jahresh. f. Pharm. und Toxicol., Jg. 1877, p. 531. Jg. 1878, p. 582.

<sup>1)</sup> Pharm. Centralhalle, Jahrg. 1863, No. 35.

Literatur ist eine ziemlich umfangreiche<sup>1)</sup> und mitunter kommen Widersprüche vor, die nur dadurch zu lösen sind, dass man sich gegenwärtigt, dass die von den einzelnen Autoren angestellten Versuche nicht nach gleicher Methode und nicht alle mit derselben Genauigkeit ausgeführt wurden. Als erwiesen dürfen wir wohl Folgendes annehmen:

1) dass in einzelnen Thieren (*Cancer vulgaris*, Sepien, *Helix pomatia*, *Unio pictorum*, *Limulus Cyclops*) Kupfer vorhanden, welches als wesentlicher Bestandtheil angesehen werden kann;

2) dass in einzelnen Theilen des Körpers höherer Thiere häufig ein Gehalt an Kupfer angetroffen wird (Leber und Milz). Ich vermeide es absichtlich, hier die in der Literatur vorliegenden Zahlenangaben wiederzugeben, da ich nicht im Stande bin, darüber zu urtheilen, wie weit dieselben zuverlässig sind.

Mit Untersuchungen über die Verbreitung des Kupfers im Pflanzenreiche haben sich Meissner, später namentlich Sarzeau, Commaille und Wicke beschäftigt. Sarzeau hat für etwa 200 Vegetabilien einen Gehalt an Kupfer dargethan. Ob wir dadurch berechtigt werden, an eine universelle Verbreitung des Kupfers durch die Pflanzenwelt zu glauben, mag dahin gestellt bleiben.<sup>2)</sup> Sicher ist, dass, wenn das Kupfer als normaler Bestandtheil vorkäme, doch seine Menge in den meisten Fällen so verschwindend klein ist, dass es grosse Uebung erfordert, dasselbe nur überhaupt aufzufinden. Andererseits ist durch die Versuche von John, Hopff u. A. dargethan, dass unter abnormen Verhältnissen einzelne Pflanzen grössere Mengen von Kupfer aufnehmen können (z. B. wenn dieselben mit Kupferlösungen begossen werden). Wenn nicht gelegnet werden kann, dass in einzelnen Bodenarten Kupfer vorhanden, so wäre auch denkbar, dass nur dort, wo dies der Fall, in die Pflanzen zufällig Kupfer gelange.

Ich will hier endlich noch bemerken, dass nach Versuchen von Durocher und Malagutti, die durch Field und Piesse bestätigt wurden, ein Kupfergehalt des Meerwassers unzweifelhaft ist, der sich auch in manchen Mineralquellen wiederholt (Wildungen).

Schon diese Andeutungen werden genügend beweisen, dass, um

<sup>1)</sup> Ich will hier auf Wackenroder's Aufsatz im Arch. f. Pharm., Bd. 75, p. 140 u. 257. Bd. 76, p. 1 hinweisen. Ferner auf Ulex' Mitth. in der pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 4. p. 322. denen aber Noellner und Lossen widersprechen. Chem. Centrbl., Jahrg. 11 u. Journ. f. pr. Chem. Bd. 96, p. 460. Die Erwiderung von Ulex vergl. Arch. f. Pharm. Jg. 1881, Bd. 18, p. 71. — Bechamp's Arbeit, welche gleichfalls zu entgegengesetzten Resultaten wie diejenige Ulex' führte, hat schon wegen des eingehaltenen Experimentirverfahrens nur untergeordnetes Interesse (vergl. a. a. O.). Ferner sind zu nennen Wicke's Bericht in den „Göttinger gelehrten Anzeigen“. 1865. Bergeron et l'Hôte. Lechartier, Bellamy, Raoul et Breton, van der Berghe etc.

<sup>2)</sup> Der Umstand, dass man in käuflicher Pottasche Kupfer findet, trotzdem nicht überall bei der Darstellung derselben kupferne Geräte in Anwendung gezogen werden, möchte allerdings mit für jene Annahme sprechen. Kupfergehalt der Cacao behauptet Duilaux im Bullet de la société chim. 1872, p. 33 und namentlich in der Caracas-Cacao ist ein solcher meistens nachweisbar.

darzuthun, bei einer gerichtlichen Untersuchung gefundenes Kupfer sei nicht normaler Bestandtheil des Objectes, eine quantitative Bestimmung seiner Menge wünschenswerth ist. Dasselbe gilt dort, wo behauptet wird, Ursache des Kupfergehaltes einer untersuchten Substanz sei Anwendung kupferner Geräte bei Präparation derselben (Speisen, Medicamente etc.). Man wird dann in manchen Fällen einer Gegenprobe bedürfen, zu der man das Object in der Weise sich darstellt, in der man den fraglichen Stoff bereitet glaubt und bei der man den unter solchen Umständen vorkommenden Kupfergehalt festzustellen sucht. Nur wo sehr bedeutende Mengen von Kupfer nachgewiesen werden können, hat man Grund, die Möglichkeit einer Vergiftung durch dasselbe anzunehmen.

§. 441. Bei bereits beerdigt gewesenen Leichen ist, falls sie Kupfer enthalten, zu prüfen, ob auch die Erde, in welcher sie gebettet waren, kupferhaltig und falls dem so ist, ob von diesem Stoffe in das Wasserextract der Erde übergehe.

§. 442. Als Corpus delicti bei einer Kupfervergiftung kann man eine Probe des Metalles, auf Eisen oder Platin niedergeschlagen, einreichen.

§. 443. Zur Beurtheilung der Frage, in welcher Form bei einer Vergiftung das Kupfer in den Organismus gelangte, mögen folgende Angaben über die wichtigeren Eigenschaften desselben und seiner Verbindungen dienen:

Metallisches Kupfer schmilzt bei 1090° C. (Daniel-Plattner behaupten 1173° C., Riemsdyk 1330° C.); sein spec. Gewicht variirt zwischen 7,720—8,952. Gewöhnliches Kupfer ist weit weniger geneigt zu Oxydation als das Eisen. An der feuchten kohlenensäurehaltigen Luft und in kohlen säurehaltigem Wasser überkleidet es sich allmählig mit einer Schicht von basisch kohlen saurem Kupferoxyd, an trockner Luft aber und in luftfreiem Wasser hält es sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert.<sup>1)</sup> Beim Erhitzen an der Luft überzieht es sich anfangs mit einer rothen Schicht von Oxydul, später mit schwarzem (oxydulhaltigem) Oxyd. Bei längerer Berührung mit Wasser ertheilt es diesem einen eigenthümlichen sogenannten Kupfergeschmack, ohne dass sich gelöstes Kupfer in der Flüssigkeit anderweitig nachweisen liesse. In einzelnen verdünnten Säuren (Essigsäure) löst es sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Sauerstoff. Das gewöhnliche (gegossene oder gehämmerte) Kupfer ist in Salzsäure schwer löslich<sup>2)</sup>, auch in verdünnter Schwefelsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung schwefeliger Säure zu schwefelsaurem Kupferoxyd. Das beste Lösungsmittel ist Salpetersäure, die schon im verdünnten Zustande das Metall aufnimmt. Ammoniak und seine Salze lösen bei Gegenwart von Luft das Kupfer. Schwefelwasserstoff färbt es auf der Oberfläche unter Umwandlung zu Schwefelkupfer schwarz. Vor dem Löthrohre erhitzt, färbt Kupfer die Flamme grün.

Das Kupferoxydul ist roth, als Oxydulhydrat gelb; beide sind unlöslich in Wasser, in Ammoniak farblos löslich. Die warm bereitete Lösung in Salzsäure setzt beim Erkalten weissen krystallinischen Bodensatz von Chlorür ab. Die Salze sind farblos oder röthlich, aber sehr geneigt sich höher zu oxydiren und dann grün oder blau zu werden. In den Lösungen des Kupferoxyduls bringt: Gelbes Blutlaugensalz weissen, schnell roth werdenden Niederschlag hervor, Rothcs Blutlaugensalz rothbraunen,

<sup>1)</sup> Nur das gefällte oder reducirte pulverförmige Kupfer verwandelt sich an der Luft zu Oxydul.

<sup>2)</sup> Ueber Einwirkung von Säuren auf Kupfer, Zinn, Zink und deren Legirungen siehe Calvert und Johnson in der Zeitschr. für anal. Chem. Bd. 6, p. 102, auch Journ. of the chem. soc. IV, p. 435. Leichter als in Salzsäure löst sich Kupfer in Bromwasserstoffsäure.

Jodkalium weissen, ohne dass sich die darüber stehende Flüssigkeit bräunt, Rhodankalium weissen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben schwarzen,

Kali und Natron gelben, beim Erhitzen roth werdenden,

Ammoniak keinen Niederschlag.

Kupferoxydulverbindungen färben die Boraxperle, wenn sie sich nicht zugleich oxydiren, braunroth.

Kupferoxyd ist schwarzbraun bis schwarz, in Wasser unlöslich, in Säuren und Ammoniakliquor zu grün oder blau gefärbten Lösungen löslich. — Die Hydrate sind grün oder blaugrün und sind in Säuren und Ammoniakliquor ebenfalls leicht löslich, in verdünnter Natronlauge unlöslich. Das Verhalten der Lösungen gegen Reagentien ist bereits besprochen.

Schwefelsaures Kupferoxyd krystallisirt für gewöhnlich in blauen ein- und eingliedrigen Krystallen mit 5 Mol. Krystallwasser. Das wasserfreie Salz ist fast farblos, aber sehr geneigt, wieder Krystallwasser zu binden. Es ist in etwa 3 Theilen kalten und  $\frac{1}{2}$  Theil warmen Wassers löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Sie zeigt natürlich neben den Reactionen des Kupferoxydes diejenigen der Schwefelsäure.

§. 444. Die Trennung des Kupferoxydes von Bleioxyd lässt sich mittelst Schwefelsäure, die von Silberoxyd und Quecksilberoxydul durch Chloride oder Salzsäure, von Quecksilberoxyd durch Verflüchtigen des letzteren bewerkstelligen. Zur Trennung von Zinn und Antimon kann man die Schwerlöslichkeit des Zinn- und Antimonoxydes in Salpetersäure benutzen und das Arsen lässt sich neben dem Kupfer leicht durch das Verhalten des Arsens im Marsh'schen Apparate einerseits und die Reactionen des Kupfers gegen Ammoniak und gelbes Blutlaugensalz andererseits nachweisen. Auch der Schwerlöslichkeit des Schwefelkupfers in Ammoniak ist hier zu gedenken.

§. 445. Quantitative Bestimmung des Kupfers. Die Bestimmung des Kupfers kann man entweder in der mit chloresäurem Kali und Salzsäure vorbereiteten Lösung vornehmen, oder in dem eingäscherten resp. verpufften Rückstande der zu untersuchenden Substanz. In ersterem Falle wird es empfehlenswerth sein, zunächst mittelst Schwefelwasserstoff aus nicht zu saurer Lösung Schwefelkupfer zu fällen, dieses in Salpetersäure aufzulösen, die erhaltene Solution zur Trockne zu bringen und im bedeckten Porzellan- oder Platintiegel<sup>1)</sup> anfangs gelinde zu erhitzen, später stark zu glühen, bis keine Zersetzungsprodukte der Salpetersäure mehr entweichen. Der Rückstand ist Kupferoxyd, welches man direkt wägen kann. Sollten dem Schwefelniederschlage organische Stoffe beigemischt gewesen sein, so könnte das Kupferoxyd theilweise zu Oxydul reducirt worden sein. Um den dadurch bedingten Fehler zu umgehen, befeuchtet man den Glührückstand, nachdem er erkaltet, wiederum mit etwas rauchender Salpetersäure, erhitzt aufs Neue und wägt erst den hier bleibenden Rückstand, dessen Oxydul wieder zu Oxyd umgewandelt worden.

Hat man in dem Aschen- oder Verpuffungsrückstande organischer Substanzen Kupfer quantitativ zu bestimmen, so löst man ihn, wenn nöthig unter Zusatz von Salpetersäure, in Wasser und fällt als

<sup>1)</sup> Den man wegen des heftigen Spritzens in einen zweiten bedeckten Tiegel stellen kann.

Schwefelkupfer, um dieses in der angegebenen Weise weiter in Kupferoxyd überzuführen und als solches zu wägen.

Hat man ausser Kupferoxyd keine durch Natron fällbare Substanz in Lösung (kein Eisenoxyd oder Eisenoxydul), so kann man auch die verdünnte salpetersaure Lösung, ohne vorher Schwefelkupfer zu fällen, direkt mit verdünnter Natronlauge als Kupferoxyd präcipitiren. Man erhitzt dieselbe bis nahe zum Kochen, setzt nun so lange Natronlauge hinzu, als ein Niederschlag entsteht, erhitzt die Flüssigkeit einige Minuten lang bei der angegebenen Temperatur, lässt absetzen, filtrirt, bringt den Niederschlag wieder in die Schale, übergießt mit Wasser und erhitzt zum Sieden, lässt wiederum absetzen und so mehrmals. Der Niederschlag wird zuletzt auf einem Filter gesammelt, getrocknet, vom Filter abgekratzt, das Filter für sich verbrannt, seine Asche mit dem Niederschlage in einen Platintiegel gebracht, der Tiegel bedeckt<sup>1)</sup> und geglüht. Das erhaltene Kupferoxyd muss man über Schwefelsäure erkalten lassen und dann wägen. 100 Theile desselben entsprechen 79,85 Theilen Kupfer. Sollten von solchen Oxyden, die durch Natron fällbar sind, nur Eisenoxyd oder Eisenoxydul vorhanden sein, so könnte man, nachdem man durch Erhitzen mit etwas Salzsäure und chloresurem Kali das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt hat, letzteres durch Fällung mit überschüssigem Ammoniak entfernen<sup>2)</sup> und aus der filtrirten Flüssigkeit das Kupferoxyd mit Schwefelwasserstoff und später Natronlauge fällen.

Sonstige gewichts- und maass-analytische Methoden zur Bestimmung des Kupfers sind in Fresenius Anleitung zur quant. Analyse einzusehen.

Bei Untersuchungen von thierischen und pflanzlichen Stoffen auf ihren normalen Gehalt an Kupfer wird man oft in den Fall kommen, dass bei sehr kleinen Mengen des letzteren Schwefelwasserstoff, Natron u. s. w. keinen Niederschlag mehr geben. Um in solchen, nur Spuren enthaltenden Substanzen den Kupfergehalt wenigstens annähernd festzustellen, kann man sich einer colorimetrischen Probe bedienen, die darin besteht, dass man die fragliche Lösung auf ein bekanntes aber möglichst kleines Volum bringt, mit einem bestimmten Volum Aetzammoniakliquor versetzt (jedoch so viel, dass freies Ammoniak in der Flüssigkeit ist) und nun die Intensität der blauen Farbe dieser ammoniakalischen Lösungen mit derjenigen anderer ammoniakalischer Kupferlösungen vergleicht, deren Kupfergehalt man kennt. Ulex hatte sich bei seinen (a. a. O.) erwähnten Versuchen einer ammoniakalischen Kupferlösung bedient, die in 100 CC. 0,01 Grm. Kupfer enthielt. Obige Flüssigkeit wurde so lange verdünnt, bis ihre

<sup>1)</sup> Um Einwirkung reducirender Gase zu verhindern.

<sup>2)</sup> Da aber mit dem Eisenoxyd eine kleine Menge Kupferoxyd gefällt wird, so muss man den Niederschlag wiederum in Salzsäure lösen, aufs Neue mit Ammoniak fällen und dies so lange wiederholen, als noch das ammoniakalische Filtrat bläulich gefärbt erscheint. Die hier resultirenden kupferhaltigen ammoniakalischen Flüssigkeiten werden dem ersten Filtrate zugemengt.

Farbenintensität derjenigen der zu untersuchenden Lösung gleich kam, dann wurde das Volum bestimmt und darnach die vorhandene Kupfermenge berechnet.

### W i s m u t h.

§. 446. Die Anwendung des Wismuths in der Technik ist eine seltene (leicht schmelzbare Legirungen). Das basisch salpetersaure Wismuthoxyd (Magisterium Bismuthi) ist eins der häufiger angewendeten Heilmittel, basisch kohlenensaures Wismuthoxyd und das basische Chlorid finden als weisse Schminke Benutzung. Vergiftungen mit Wismuthsalzen gehören zu den Seltenheiten, um so mehr, als die in der Medicin vorzugsweise benutzte Verbindung sicher eine langsam und schwer lösliche ist, die in verhältnissmässig grossen Dosen vertragen werden kann. Das als Schminke benutzte Präparat dürfte, wenn es rein ist, ebenfalls bei äusserlicher Application kaum nachtheilige Einflüsse ausüben. Wenn wir diesen Gegenstand hier überhaupt berühren, so geschieht es vor Allem deshalb, weil bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung einmal als Arznei benutzte Wismuthverbindungen dem Chemiker begegnen und dann leicht zu Verwechslungen mit anderen Metallen veranlassen könnten. Am leichtesten könnten noch einmal durch Verwechslung einzelne für sich lösliche neutrale Wismuthsalze (namentlich das neutrale Nitrat) Vergiftungen hervorbringen.

§. 447. Bei diesen kann man die Eigenschaft hervorheben, dass sie mit wässrigen Flüssigkeiten zu basischem und saurem Salz zerfallen, von denen das letztere löslich ist und schon durch seine bedeutende Acidität giftig wirken müsste. Ausserdem ist zu bemerken, dass die in der Natur vorkommenden Wismutherze arsenhaltig sind und dass dieses Arsen schwer vom Wismuth zu trennen ist, auch in die meisten Verbindungen desselben mit übergeht. Auch Blei kommt häufig in Wismuthpräparaten vor<sup>1)</sup> und, seitdem mehr amerikanisches Wismuth in Europa verbraucht wird, auch Tellur. Wenn man beim Gebrauche von Wismuthpräparaten (Wismuthschminke) früher mitunter üble Folgen beobachtet haben will (Cardialgie etc.), so ist fraglich, wie viel dieser vermeintlichen Wirkung auf das Wismuthsalz und wie viel auf die Blei- oder Arsenbeimengung etc. fällt.<sup>2)</sup>

Ueber die Veränderungen, welche Mundschleimhaut und Darm durch die gewöhnlichen Wismuthpräparate erfahren, berichtete nach Arbeiten von Stefanowitsch und Anderen Rudnew. Man fand namentlich in der Mundhöhle ähnliche Symptome, wie beim Mercurialismus. In Nieren, Leber und im Herzmuskel wurden Wirkungen wie nach Phosphor bemerkt und in der Leber durch Lebedeiff ausserdem eine Abnahme des Glycogengehaltes constatirt. Feder-Meyer

<sup>1)</sup> Jahresb. f. Med., Jahrg. 1869. Bd. 1, p. 365.

<sup>2)</sup> Millard erwähnt im Bull. gén. de Thérap., T. 72. p. 186, einen Fall, wo mit bleihaltigem Magisterium Bismuthi Vergiftungen vorkamen.

beobachtete auch nach Subcutananwendung dunkle Pigmentirungen in der Magen-, Duodenum- und Dickdarmschleimhaut. Steinfeld beobachtete sie im Coecum (Schwefelwismuth). Ueber die Form, in der das Wismuth zur Resorption gelangt, und über die Umstände, unter denen diese überhaupt geschieht, ist wenig bekannt. Dass eine partielle Aufnahme in die Saftcirculation selbst beim Gebrauche von Bismuthum nitricum basicum erfolgen könne, scheint aus Versuchen Orfila's hervorzugehen. Derselbe beobachtete einige Male nach Genuss von Wismuthpräcipitat Anwesenheit von Wismuth in Harn, Milz und Leber, und Feder-Meyer fand gleichfalls nach Anwendung von Wismuthpräparaten (auch nach subcutaner) in der Asche von Leber, Magen, Knochen, Faeces, Harn und einigen Drüsen Wismuth.<sup>1)</sup> Im Harn konnte Steinfeld nach kleinen Dosen per os bei intacter Darmschleimhaut kein Wismuth, nach grossen wohl, nachweisen. Lubinsky hat Wismuth im Speichel und in den Epithelzellen des Mundes chemisch nachgewiesen. Das als Medicament genossene Wismuthpräcipitat wird wohl sicher zum grösseren Theile wieder durch den Darm aus dem Körper entfernt, nachdem es in diesem in Schwefelwismuth verwandelt worden.

§. 448. Beim Zerstören organischer Gemenge mit chloresaurer Kali und Salzsäure werden das Wismuthpräcipitat, das basisch kohlen-saure Wismuthoxyd, auch fein vertheiltes Wismuthmetall und Schwefelwismuth allmählig als Chlorid gelöst, ohne dass bei der obwaltenden Temperatur eine Einbusse durch Verflüchtigung zu befürchten wäre. Nur beim Abdampfen concentrirter Lösungen des Chlorides erfolgt ein kleiner Verlust. Da die Lösung wohl immer schliesslich noch einen Rückhalt freier Säure besitzt, so ist in den wenigsten Fällen eine Abscheidung von basischem Salze beim Erkalten zu befürchten, welche zu einer Verwechslung mit Silber oder Blei veranlassen könnte. Dagegen wird diese Lösung, wenn sie nicht allzu sauer ist, beim Verdünnen mit Wasser einen weissen Niederschlag von basischem Salz liefern, der vom analog entstehenden Antimonniederschlage durch seine Unlöslichkeit in Weinsäure unterschieden werden kann.

Erfolgt ein solcher Niederschlag, so kann man denselben abfiltriren, wiederum in möglichst wenig warmer Salz- oder Salpetersäure lösen und mit dieser Lösung die weiter unten zu besprechenden Identitätsreactionen vornehmen.

§. 449. Die obige Lösung, auch diejenige, aus welcher schon ein Theil des Wismuths als basisches Salz abgeschieden wurde, giebt mit Schwefelwasserstoff einen dunkelbraunen Niederschlag von Wismuthsulfid. Dieser Niederschlag hat einige Neigung, sich an der Luft zu oxydiren, muss deshalb möglichst schnell und bei Gegenwart von

<sup>1)</sup> Inaug. Diss. Würzburg 1879. Vergl. ferner Steinfeld „Wirkung des Wismuth“. Diss. Dorpat 1884 und Chem. Centrbl. Jg. 1885, p. 127, Meyer im Arch. f. exp. Pathol. Bd. 20, p. 40.

etwas Schwefelwasserstoff abfiltrirt, auch mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen werden. Mit Jodkalium vor dem Löthrohre erhitzt, giebt er rothen Beschlag. Er ist in Ammoniak- und Ammoniaksalzlösungen, Schwefelammonium und in Schwefelalkalien sowie auch in Cyankalium unlöslich, in concentrirter Salpetersäure und auch in concentrirter Salzsäure<sup>1)</sup> löslich.

§. 450. Die Lösung in der einen oder andern dieser Säuren wird vorsichtig zur Trockne gebracht, der Rückstand unter Zusatz von 2—3 Tropfen der betreffenden Säure wieder in 5—10 CC. Wasser aufgenommen. Die erhaltene Lösung muss folgende Reactionen geben:

1) Mit einem Ueberschusse von Wasser zusammengebracht, muss sie einen weissen Niederschlag von basischem Salz geben. Hat man salzsaure Lösung, so darf diese mit Alkohol keinen Niederschlag liefern (Unterschied von Bleichlorid). Auch darf die alkoholische Lösung des Wismuthchlorides mit Schwefelsäure kein Präcipitat bilden.

2) Alkalien, kohlensaure Alkalien und kohlensaurer Baryt fallen weisse Niederschläge, resp. Oxydhydrat oder basisch kohlensaures Salz. Auch kohlensaures Ammoniak fällt und löst den Niederschlag, wenn es im nicht zu grossen Ueberschusse angewendet ist, nur spurweise wieder auf (Unterschied von Kupfer). Ebenso fällt Ammoniak ziemlich vollständig. Alle diese Niederschläge lösen sich in Kali nicht (Unterschied von Bleioxyd). Beim Erhitzen werden die Niederschläge gelb, indem Wismuthoxyd entsteht. Auch beim Erhitzen des durch Kalilauge gefällten Hydrates mit überschüssigem Kali bei der Siedetemperatur des Wassers geht jenes langsam in wasserfreies Oxyd über.

3) Chromsaures Kali giebt gelben Niederschlag, der in Kalilauge unlöslich, in Salpetersäure löslich ist (Unterschied von Blei).

4) Wismuthsalze mit Soda in der Reductionsflamme des Löthrohres auf Kohle erhitzt, werden zu weissem, deutlich krystallinischem, sprödem Metallkorn reducirt. Schwefelwismuth wird durch Cyankalium (5 Theile) zu Metall reducirt. Aus Lösungen wird Wismuth durch Zink und Magnesium (am besten aus der Lösung des Chlorides) abgeschieden und zwar früher als Arsen. Will man Wismuthpräparate auf Arsen prüfen, so muss man so lange warten, bis alles Wismuth reducirt ist. Erst dann kann man hoffen, dass flüchtiger Arsenwasserstoff entstehen wird. Indessen findet hiebei die Bildung von festem Arsenwasserstoff in reichlichem Maasse statt. Wismuth, in der Oxydationsflamme erhitzt, giebt gelben Beschlag von Wismuthoxyd.

Minder charakteristisch sind folgende Proben:

5) Blutlaugensalz giebt weissen Niederschlag,

6) Jodkalium gelbbraunen, auf Zusatz von Wasser allmählig

<sup>1)</sup> Um a priori einer Verwechslung mit Silber oder Blei vorzubeugen, empfiehlt sich die Salzsäure. Eine Salpetersäurelösung des Silbers und Bleies würde die später zu beschreibende Abscheidung von basischem Salze, die für Wismuth charakteristisch ist, beim Verdünnen nicht geben. Lösungen von Chlorblei und Salzsäure zeigen beim Verdünnen eine Abscheidung von krystallinischem Bleichlorid.

gelbroth werdenden Niederschlag; enthält die Lösung freie Salzsäure oder organische Säuren, so färbt sich bei Spuren die Flüssigkeit mit Jodkalium roth oder orange (1:10000).

Die Wismuthsalze sind farblos, wenn ihre Säure farblos ist.

§. 451. Die Trennung des Wismuths von Arsen, Antimon, Zinn und Gold kann durch Behandlung der Sulfurete mit Schwefelammonium bewerkstelligt werden, auch durch Erhitzen der Sulfurete mit Soda und Schwefel und späteres Auslaugen der Schmelze mit Wasser, wobei Wismuthsulfid ungelöst bleibt.

Von Quecksilber lässt sich das Wismuth mit Hülfe der Hitze, bei der ersteres verflüchtigt wird, trennen. Auch das Verhalten der Sulfurete der beiden Metalle gegen Salpetersäure ist ein verschiedenartiges.

Von Silber und Blei (Quecksilberoxydul) zu trennen, kann das ungleiche Verhalten der Chloride gegen Alkohol benutzt werden. Zur Trennung von Kupfer kann man das verschiedene Verhalten der beiderseitigen Sulfurete gegen Cyankalium sowie das der Chloride gegen Wasser verwerthen. Beim Verdünnen einer nur wenig freie Säure und ausserdem Chlornatrium haltenden Lösung der beiden Chloride mit Wasser wird weisses basisches Wismuthchlorid gefällt, Kupfer bleibt in Lösung. Zu qualitativer Nachweisung beider wird man sich auch des abweichenden Verhaltens der Nitate der Metalle gegen kohlen-saures Ammoniak bedienen. Mengt man eine Lösung der salpetersauren Salze mit letzterem Reagens im Ueberschusse, so fällt basisch kohlen-saures Wismuthoxyd, während zugleich eine blaue Kupferlösung entsteht. Indessen ist im Niederschlage etwas Kupfer mitgefällt und in der Flüssigkeit wenig Wismuth gelöst geblieben. Eine Wismuth-Kupferlösung mit etwas Chlorammonium, und dann mit Aetzammoniakliquor im Ueberschusse versetzt, giebt einen weissen Niederschlag von basischem Wismuthsalz, während das Kupfer in Lösung bleibt (bis auf eine sehr geringe Menge, die mit in den Niederschlag übergeht).

§. 452. Als Corpus delicti stelle man ein Körnchen von metallischem Wismuth dar. Ausserdem kann man auch einen Theil des Schwefelwismuths einreichen.

§. 453. Die quantitative Bestimmung des Wismuths geschieht am besten aus der salpetersauren (nicht schwefel- oder salzsäuren) Lösung, indem man diese mit Wasser verdünnt, dann eine Lösung von kohlen-saurem Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschusse hinzubringt, eine Zeit lang zum Sieden erhitzt und endlich den weissen Niederschlag auf dem Filter aussüsst. Das getrocknete basisch kohlen-saure Wismuthoxyd wird vom Filter genommen, das Filter für sich verbrannt, seine Asche dem kohlen-sauren Wismuthoxyde zugesetzt und beide nun im Porzellantiegel geglüht. Das zurückbleibende Wismuthoxyd wird gewogen; es enthält  $89,655^0_0$  Wismuth.

Auch das salpetersaure Wismuthoxyd hinterlässt beim Glühen Wismuthoxyd.

## K a d m i u m.

§. 454. Auch dieses Metall hat für uns geringe Bedeutung. Das Metall selbst wird hie und da zu leicht schmelzbaren Legirungen (Zahnplomben etc.) angewendet. Einzelne seiner Verbindungen (schwefelsaures Kadmiumoxyd und Jodkadmium) werden selten in der Medicin benutzt; Schwefelkadmium (jaune brillante) hat man als Malerfarbe und zum Färben von Seifen eingeführt. Die wichtigste Anwendung, die Kadmiumpräparate zu technischen Zwecken erfahren, ist die des Chlor-, Brom- und namentlich des Jodkadmiums in der Photographie.

Hinsichtlich der Wirkung auf den Organismus, der Resorption und der Abscheidung aus dem Körper scheint das Kadmium dem Zink zu gleichen, bei dessen Besprechung wir auf diese Verhältnisse näher eingehen werden.<sup>1)</sup>

§. 455. Die Zerstörungsmethode organischer Gemeuge mit chloresurem Kali und Salzsäure liefert uns das Kadmium als Kadmiumchlorid in Lösung. Letztere zersetzt sich bei starkem Eindampfen und es verflüchtigt sich dann auch etwas Kadmiumchlorid. Beim Verdünnen der neutralen Lösung scheidet sich kein basisches Kadmiumsalz ab.

Die Methode durch Verpuffen mit salpetersaurem Salz giebt einen Rückstand, in dem entweder (in Salz- oder Salpetersäure lösliches) Kadmiumoxyd oder unzersetztes (in Wasser lösliches) salpetersaures Kadmiumoxyd vorhanden. Glühen von kadmiumhaltigen organischen Körpern ohne Zusatz von Oxydationsmitteln ist zu vermeiden, da das reducirte Kadmium zu den leichter flüchtigen Metallen gehört.

Auch auf dialytischem Wege konnte Marmé Kadmium leicht abtrennen.<sup>2)</sup>

§. 456. Aus den wässrigen Lösungen des Chlorkadmiums oder salpetersauren Kadmiumoxydes wird auch bei Gegenwart von freier Säure mittelst Schwefelwasserstoffs gelbes Schwefelkadmium gefällt. Letzteres gleicht hinsichtlich seiner Farbe dem Dreifach-Schwefelarsen, unterscheidet sich von demselben aber durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak, Kalilauge, Schwefelammonium und Schwefelalkalien, auch in Cyankalinmlösung. In concentrirter Salzsäure ist es löslich, auch in Salpetersäure und in kochender verdünnter Schwefelsäure (1:5). Mit Schwefel und Soda zusammengeschmolzen, die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt, bleibt das Schwefelkadmium ungelöst zurück (Unterschied von Arsen, Antimon, Zink). Schwefelkadmium, mit Cyankalium erhitzt, wird nicht reducirt.

Sehr kleine Mengen Kadmium konnte Marmé aus der mit Salzsäure und chloresurem Kali vorbereiteten Flüssigkeit durch Electrolyse isoliren.

<sup>1)</sup> Ueber eine Vergiftung mit Kadmiumbromid siehe Husemann in der Pharm. Ztg. 1877, No. 24 und Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. Jg. 1877, p. 119.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. rat. Med. Jahrg. 1867.

§. 457. Die Lösungen des Kadmiams in Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure verhalten sich gegen Reagentien folgendermaassen:

1) Kali- und Natronlauge fällen weisses Oxydhydrat, welches sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löst, dessen Fällung aber durch Weinsäure verhindert wird. Kocht man verdünnte weinsäure- und kalihaltige Lösungen, so scheidet sich weisses Kadmiumoxydhydrat ab. Das Kadmiumoxydhydrat wird beim Glühen zu braunem, wasserfreiem Oxyde.

2) Ammoniak fällt weiss und löst, im Ueberschusse zugesetzt, leicht.

3) Kohlensaure Alkalien und kohlensaurer Baryt fällen weisses basisch kohlensaures Salz, welches sich bei Ueberschuss von kohlensaurem Alkali, auch in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak nicht löst.

4) Blutlaugensalz giebt weissen, in Kali unlöslichen Niederschlag,

5) Phosphorsaures Natron weissen Niederschlag (in neutralen Lösungen),

6) Oxalsäure weissen Niederschlag,

7) Chromsaures Kali in verdünnten Lösungen, auch wenn sie neutral sind, keinen Niederschlag (Unterschied von Silber, Quecksilber, Blei, Wismuth etc.).

8) Kadmiumsalze mit Soda und Kohle in der Reductionsflamme des Löthrohes erhitzt, werden zu Metall reducirt. Aus Lösungen fällen Zink und Magnesium das Kadmium. Auch Kupfer schlägt aus Lösungen nieder (Methode von Reinsch). Man löst den blaugrünen Beschlag nach Marmé in concentrirter Salpetersäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, entfernt das Schwefelkupfer durch Cyankalium und behält dann ungelöst in der Flüssigkeit das gelbe Schwefelkadmium. Das Metall ist leicht flüchtig, sein Dampf, mit atmosphärischer Luft in Berührung, oxydirt sich zu braunem Kadmiumoxyd. Erhitzt man Kadmium in der Oxydationsflamme auf Kohle, so überzieht sich diese bald mit einem weit ausgebreiteten braunen, bläulich gesäumten Beschlage (Pfauenschweifbeschlag).

Die Kadmiumsalze sind farblos, falls ihre Säure ungefärbt ist.

§. 458. Die wichtigste Reaction des Kadmiams ist diejenige mit Schwefelwasserstoff. Man reicht deshalb bei einer einschlägigen Untersuchung als *Corpus delicti* neben etwas reducirtem Kadmium auch etwas Schwefelkadmium ein.

§. 459. Bei Anstellung der oben erwähnten Experimente ist eine Verwechslung mit anderen Metallen dieser Gruppe kaum möglich. Diejenigen, auf die besonders Rücksicht genommen werden muss, sind Arsen und Zinn; wie das Kadmium von diesen unterschieden und getrennt werden kann, ist bereits oben erläutert.

Kommt Kadmium einmal mit Quecksilber gemeinschaftlich vor, so kann die Trennung in Form des Sulfuretes mittelst Salpetersäure oder verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligt werden. Von Kupfer

zu trennen, kann man sich ausser des bereits bezeichneten Weges auch des verschiedenartigen Verhaltens der beiderseitigen Sulfurete gegen Cyankalium oder verdünnte Schwefelsäure bedienen. Zur Trennung vom Bleioxyd und Wismuthoxyd kann man das verschiedene Verhalten der basisch kohlensauren Salze gegen Cyankalium benutzen.<sup>1)</sup> Die betreffende Lösung wird mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschusse versetzt, dann eine Lösung von Cyankalium (die kein Schwefelkalium enthalten darf) zugesetzt, und nun eine Zeit lang erwärmt. Kohlensaures Bleioxyd und Wismuthoxyd bleiben ungelöst, Kadmium löst sich als Doppelcyanür. Wären Silber und Kupfer zugegen gewesen, so würden (bei nicht zu sauren Lösungen) auch diese beiden Metalle mit dem Kadmium als Doppelcyanür in Lösung gegangen sein. Die gemischte Lösung würde nun auf Zusatz von Salpetersäure bis zur sauren Reaction einen Niederschlag von Cyansilber geben, während sich Cyankupfer und Cyankadmium bei Ueberschuss der Salpetersäure wieder lösen würden.

§. 460. Die quantitative Bestimmung des Kadmiums kann man so vornehmen, dass man mittelst kohlensauren Natrons aus der kochenden Lösung basisch kohlensaures Kadmiumoxyd füllt, dieses auf einem Filter aus möglichst dünnem Papier sammelt und auswäscht, trocknet, den Niederschlag möglichst vollständig abkratzt und dann das Filter mit einer Lösung von salpetersaurem Ammoniak befeuchtet und wieder trocknet. Man verbrennt später das Filter, giebt die Asche zusammen mit dem basisch kohlensauren Kadmiumoxyde in einen Porzellantiegel, bedeckt denselben und glüht. Das zurück bleibende Kadmiumoxyd wird gewogen; es enthält in 100 Theilen 87,5 Theile Kadmium. Auch als Schwefelkadmium kann man fällen, dieses auf tarirtem Filter abfiltriren, mit Schwefelkohlenstoff oder schwefligsaurem Natron von anhängendem Schwefel befreien. Der bei 100° getrocknete Niederschlag enthält in 100 Theilen 77,78 Theile Kadmium.

#### Z i n k.

§. 461. Absichtliche Vergiftungen mit schwefelsaurem Zink sind nicht gerade selten vorgekommen; zu zufälligen Vergiftungen dürften ausser dem genannten Sulfate vorzugsweise das in der Färberei und Medicin benutzte Chlorzink, das namentlich in der Photographie benutzte Jodzink, das als Malerfarbe benutzte Zinkoxyd und basisch kohlensaure Zinkoxyd Gelegenheit bieten. Auch Geräthe aus metallischem Zink<sup>2)</sup>, Zinkstaub aus metallurgischen Werk-

<sup>1)</sup> Vergl. Fresenius und Haidlen in *Annal. d. Chem. u. Pharm.*, Bd. 43. p. 129.

<sup>2)</sup> Ueber die Nachtheile des in Zinkgefässen aufbewahrten Weines vergl. *Journ. de chim. méd.*, Jg. 1868, p. 280, über das in Zinkgefässen aufbewahrte Wasser siehe *Jahresber. f. Pharm.* f. 1874. Vergl. auch Downes in *d. Apoth.-Ztg.* Jg. 1880, p. 109. Zink in Milchreservoirs und Eisenglasuren bespricht *Fleck. Apoth.-Ztg.* Jg. 13. p. 172 (1878). vergl. auch unter Blei.

stätten, ferner das von mit Zinkplatten gedeckten Dächern herablaufende Regenwasser sind zu erwähnen.<sup>1)</sup> Minder wichtig sind Zinkoxyd haltige Farben, z. B. Rinmann's Grün, ferner das in der Medicin angewendete essigsäure und baldriansäure Zinkoxyd, das *Zincum cyanatum* und *ferrocyanatum* (Zinkoxychlorid als Zahnkitt), Zinklegirungen — Messing, Neusilber etc. Eine Zeit lang fanden sich im Handel Kautschukgegenstände, namentlich Saugpfeifen, später auch Kinderspielzeuge mit 40—60% Zinkoxyd. Halskragen aus Papier, welche mit Zinkweiss angefertigt werden, sollen nach van der Weyde mitunter Hautausschläge hervorrufen. Endlich sei hier noch des Missbrauches erwähnt, den manche Bäcker ähnlich wie mit Kupfervitriol, auch mit dem Zinksulfate treiben, indem sie dasselbe dem aus schlechtem Mehl bereiteten Brodteige zufügen und dadurch ein gut erscheinendes und längere Zeit frisch bleibendes Brod erzielen.

§. 462. In seinem Verhalten gegen den thierischen Organismus gleicht das Zink nach manchen Richtungen hin dem Kupfer, auch ist bereits auf die nahe Uebereinstimmung in der Wirkung des Zinks und Kadmiums aufmerksam gemacht worden. Wie die löslichen Verbindungen des Kupfers, so scheinen auch die des Zinks und Kadmiums im Körper schnell zur Wirkung zu gelangen und diese sich zunächst durch eine Veränderung der Albuminate zu manifestiren, bei welcher ebenso wie beim Kupfer in Wasser schwer lösliche Zink- und Kadmiumverbindungen entstehen. Lieberkühn hat eine Eiweissverbindung des Zinks näher untersucht, die 4,7% Zinkoxyd enthielt. Wahrscheinlich ist, dass diese Combinationen im weiteren Verlaufe des Darmes allmählig wieder zersetzt werden und dass sowohl Zink als Kadmium ins Blut aufgenommen werden. Constante Veränderungen des Blutes hat man weder bei Vergiftungen mit Zink noch mit Kadmium aufgefunden.

Nach Einführung in den thierischen Körper ist Zink und Kadmium beobachtet worden, u. A. im Harn, in der Leber und Milz; Kadmium von Marmé auch im Hirn, in den Nieren und im Herzen. Berücksichtigt man die chemischen Eigenthümlichkeiten des Zinks, die Leichtlöslichkeit des Metalles sowohl wie seiner meisten Verbindungen, theils in Wasser, theils in schwach sauren, auch alkalischen Flüssigkeiten, die geringere Neigung des Zinks, namentlich bei Gegenwart von Säuren, in Schwefelzink überzugehen, so darf man wohl annehmen, dass seine Aufnahme in der Saftcirculation schnell und vielleicht vollständiger wie beim Kupfer erfolgen müsse, dabei

---

<sup>1)</sup> Es ist hier allerdings bei weitem weniger Vorsicht nöthig als bei Wasser, welches mit metallischem Blei in Berührung war. Sehr bald überzieht sich das der Atmosphäre ausgesetzte Zinkblech mit einer zusammenhängenden, fest anliegenden Schicht von sehr schwer löslichem basisch kohlensaurem Zinkoxyd, die das darunter gelegene Metall vor weiterer Einwirkung schützt, selbst aber nur in äusserst geringer Menge vom Wasser aufgenommen wird. (Pettenkofer — Dinglers polyt. Journal, Bd. 145, p. 296.)

aber auch seine Abscheidung aus dem Organismus minder langsam stattfinden dürfte. Auch für Kadmium hat Marmé nachgewiesen, dass die Elimination bald beginne und hauptsächlich (vielleicht ausschliesslich) durch die Nieren erfolge.

Bei Einführung grösserer Mengen von Zink- und Kadmiumpräparaten, namentlich löslichen, in den Magen, sieht man meistens sehr schnell Erbrechen eintreten, durch welches der grössere Theil des Giftes wiederum fortgeschafft wird, später folgen gewöhnlich flüssige, oft blutige Stühle, in denen gleichfalls Zink nachgewiesen wurde (Dreyfuss). Auch in den fast leeren Eingeweiden und im Herzblute eines mit Zinkvitriol Vergifteten hat Buchner Zink aufgefunden. Hat eine acute Zink- oder Kadmiumvergiftung tödtlichen Ausgang gehabt, so findet sich die Schleimhaut des Magens meistens mehr oder minder entzündet (Gastritis).<sup>1)</sup> Bei Arbeitern, welche in Zinkweissfabriken arbeiten, ist hie und da eine katarrhalische Affection des Darmkanales beobachtet, meist aber ohne schlimmere Folgen. Ueber bei Menschen beobachtete Vergiftungen mit Chlorzink siehe Hensell.<sup>2)</sup> Im Ganzen müssen sowohl Chlorzink als Chlorkadmium als ziemlich energisch wirkende Salze bezeichnet werden, bei denen sich neben den Symptomen, wie sie den übrigen löslichen Verbindungen beider Metalle zukommen, auch noch eine corrodirende Wirkung nachweisen lässt.

§. 463. Chemisch können wir das Zink als Uebergangsglied zu einer andern Gruppe von Elementen betrachten, die namentlich vom Standpunkte des Analytikers ihre Berechtigung besitzt. Während die bis jetzt vorgeführten Metalle aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff leicht abgeschieden werden, selbst wenn sie durch freie Mineralsäuren stark saure Reaction angenommen hatten, so wird das Zink aus der mit Mineralsäuren angesäuerten Lösung nicht, wohl aber aus der, gewisse organische Säuren haltenden Lösung (Essigsäure, Milchsäure etc.) als Schwefelzink präcipitirt (vergl. §. 341), ansserdem aber auch aus der mit Ammoniak alkalisch gemachten Flüssigkeit. Letztere Eigenschaft, die Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff aus alkalischer Lösung (Schwefelammonium), theilt das Zink mit den nächstfolgenden Metallen und dem Thallium.

§. 464. Die Zerstörung der mit Zinkverbindungen gemengten organischen Substanzen durch chloresures Kali und Salzsäure liefert

<sup>1)</sup> Ueber Veränderung einzelner Organe, die Michaelis nach fortgesetztem Genusse von Zinkoxyd eintreten sah, vergl. Arch. f. physiol. Heilkunde, Jg. 10, p. 128.

<sup>2)</sup> Vergl. in der Berliner klin. Wochenschr., Jahrg. 3. 1866, p. 191, ferner Brunton in Glasgow med. Journ. Jahrg. 1870, p. 514 und Pharmaceutical Journ. and Trans. T. 11, p. 726 u. p. 728. Vergiftung mit Backwerk aus zinkweisshaltigem Mehl siehe Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. Jg. 16, p. 417, mit Zinkvitriol Duroy in der Union méd. Ann. 32, p. 336 und Pharm. Ztschr. f. Russl. Jg. 17, p. 400, mit Chlorzink Dreyfuss Progres. méd. Ann. 4, No. 26, p. 232. Siehe weiter Conradi in den Annali univ. di med. Bd. 245, p. 197 und 306.

uns das Zink als Chlorid. Die zur Zerstörung nothwendige Temperatur reicht wohl kaum hin, auch nur Spuren von Zinkchlorid zu verflüchtigen. Etwas Derartiges wird aber statthaben, wenn man die Lösung später zur Trockne bringt. Die saure Lösung, die man bei Benutzung der Methode erhält, scheidet weder beim Erkalten noch Verdünnen einen zinkhaltigen Niederschlag aus.

§. 465. Wenn sie freie Salzsäure enthält, wird durch Schwefelwasserstoff in ihr nur dann ein Niederschlag entstehen, wenn zugleich eines der früher besprochenen Metalle zugegen ist. Diese Eigenthümlichkeit bietet ein Mittel dar, das Zink von den früher abgehandelten Metallen zu trennen. Versetzt man, nachdem man aus der nicht allzu stark salzsäuren Lösung die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Substanzen präcipitirt und filtrirt hat, das Filtrat oder, falls kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoff erfolgte, die Originallösung mit essigsaurem Natron oder essigsaurem Ammoniak, so dass alle freie Salzsäure in Chlorid übergeführt wird und in der Flüssigkeit nur freie Essigsäure vorhanden bleibt, so wird nun, wenn man durch erneuertes Einleiten von Schwefelwasserstoff oder durch (farbloses) Schwefelammonium dafür gesorgt hat, dass genügend disponibler Schwefelwasserstoff vorhanden, der grössere Theil des Zinks als weisses Schwefelzink präcipitirt.<sup>1)</sup> Wären zugleich Eisen, Mangan, Chrom u. a. zugegen, so würden diese Metalle in Lösung bleiben, so lange nicht alle Essigsäure durch Schwefelammonium neutralisirt worden.

Das Schwefelzink muss möglichst schnell abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen werden, da es sonst an der Luft leicht zu in Wasser löslichem schwefelsaurem Zinkoxyd oxydirt wird.

Auch solchergestalt könnte man die Präcipitation des Schwefelzinks vornehmen, dass man die freie Salzsäure durch Ammoniakflüssigkeit neutralisirt (wobei ein geringer Ueberschuss der letzteren anzuwenden ist), dann Schwefelammonium zufügt. Mit dem Schwefelzink werden unter diesen Umständen auch Schwefeleisen, eventuell Chromoxydhydrat, Thonerdehydrat, Schwefelnickel, -kobalt und -mangan gefällt. Wegen des fast nie zu vermeidenden Eisengehaltes ist der Niederschlag meist grau oder schwärzlich. Um letzteren zu entfernen, filtrirt man, nachdem der Niederschlag sich gebildet hat, schnell ab, wäscht aus und bringt den noch feuchten Niederschlag mit mässig verdünnter Essigsäure zusammen, mit der man unter mehrfachem Agitiren eine Zeit lang stehen lässt. Man filtrirt, nachdem der Niederschlag eine helle Farbe angenommen hat.

Das Schwefelzink ist unlöslich in Schwefelammonium, Ammoniak-

<sup>1)</sup> Chapuis räth derart aus der sauren Lösung zu fällen, dass man nach Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat zunächst mit Ammoniak neutralisirt, dann wieder mit Salzsäure eben deutlich sauer macht und Schwefelwasserstoff einleitet. Vergl. hierüber Otto im Arch. f. Pharm., Bd. 17 (1880), p. 100.

liquor und auch in Kalilauge (Unterschied von Thonerde, die übrigens auch in Essigsäure löslich ist), unlöslich in mässig concentrirter Essigsäure. Es ist schwer löslich in Salzsäure; in Salpetersäure leicht löslich; auch in mässig concentrirter warmer Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

§. 466. Um eine Lösung zu erzielen, in der sich das Zink weiter constatiren lässt, kann man entweder direkt in Salpeter- oder Schwefelsäure lösen, oder vorher das Schwefelzink durch Rösten im Porzellantiegel zu Zinkoxyd umwandeln und dieses in Schwefelsäure (nicht Salzsäure), der man etwas Salpetersäure zugesetzt hat<sup>1)</sup>, lösen. Aus der Lösung wird der Ueberschuss der zugesetzten Säure durch Eindampfen möglichst entfernt. Der wieder in Wasser aufgenommene Rückstand giebt folgende Reactionen:

1) Kali- und Natronlauge, auch Ammoniak fällen weisses Zinkoxydhydrat, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels sich wieder löst (Unterschied von Kadmium), aus diesen Lösungen aber beim Kochen derselben mehr oder minder vollständig wieder abgeschieden wird.

2) Kohlensaures Kali oder Natron fällen weisses basisch kohlensaures Zinkoxyd, welches bei Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst wird. Dieses Präcipitat giebt, abfiltrirt und getrocknet, bei vorsichtigem Erhitzen seine Kohlensäure ab. Das erhaltene Zinkoxyd ist weiss und feuerbeständig, es leuchtet beim Glühen lebhaft (auch nachdem es wieder erkaltet ist, leuchtet es im Dunkeln noch eine Zeit lang nach). Während es erhitzt ist, nimmt es eine gelbe Farbe an, die es beim Erkalten wieder verliert. (Kadmiumoxyd wird beim Erhitzen braun und bleibt auch beim Erkalten so gefärbt.)

3) Kohlensaures Ammoniak fällt zwar auch, löst aber, im Ueberschusse angewendet, wieder auf (Unterschied von Kadmium).

4) Blutlaugensalz giebt einen weissen Niederschlag von Ferrocyanzink, der in verdünnten Säuren unlöslich ist. Bei 0,0005 Grm. im Lit. Wasser entsteht nach Mylius innerhalb 5 Minuten noch eine Trübung, mit Schwefelammonium erst bei 0,0035 Grm. im Lit. In Kalilauge ist dieser Niederschlag beim Kochen löslich, aus der filtrirten Lösung wird er durch Zusatz von Salzsäure bis zur sauren Reaction wieder gefällt.

5) Beim Erhitzen von Zinkpräparaten mit Soda vor dem Löhrohr auf Kohle wird, falls die Reductionsflamme angewendet wird, Zink reducirt. Da das Metall ziemlich leicht flüchtig, so wird dasselbe grösstentheils dampfförmig entweichen und dabei theilweise wieder zu Zinkoxyd oxydirt werden. Letzteres breitet sich als gelber, nach dem Erkalten weisser, Beschlag weit über die Kohle aus und wird beim Erhitzen mit Kobaltsolution grün.

<sup>1)</sup> Man richtet das Quantum des Säuregemisches so ein, dass das Zinkoxyd möglichst genau durch Schwefelsäure neutralisirt wird und nur Salpetersäure im freien Zustande vorhanden ist.

Eine der charakteristischsten Reactionen des Zinks bleibt die oben bezeichnete gegen Schwefelwasserstoff. Dieselbe gestattet ausserdem, das Zink von vielen anderen Metallen zu trennen. Wollte man Zink dadurch von den organischen Substanzen befreien, dass man mit salpetersaurem Salz verpufft, so muss man durch ziemlich reichlichen Zusatz von Soda dafür sorgen, dass kein Zink an Chlor gebunden bleibt, da sonst hie und da Zinkchlorid entweichen könnte. Will man organische Substanzen, in denen man Zink aufsuchen will, geradeswegs durch Verbrennen für sich zerstören, so ist daran zu erinnern, dass hier nicht allein Zinkchlorid, sondern auch reducirtes Zink durch Verflüchtigung verloren gehen könnte.

§. 467. Vor Jahren wurde man darauf aufmerksam, dass manche im Handel vorkommende Kautschukgegenstände einen beträchtlichen Gehalt an Zinkoxyd besaßen. Bei Anwendung der Saugpfropfen aus verfälschtem Kautschuk bei der künstlichen Ernährung von Kindern wurden von einzelnen ärztlichen Autoritäten Erkrankungen beobachtet. In manchen Ländern ist aus diesem Grunde der Verkauf solcher zinkoxydhaltiger Saugpfropfen verboten worden. Hat man Kautschuk auf eine Beimengung von Zinkoxyd zu prüfen, so kann man in einem Porzellantiegel Salpeter schmelzen und in die geschmolzene Masse von dem fein zerschnittenen Kautschuk zu kleinen Portionen allmählig eintragen. Die nach dem Verpuffen rückständige Masse wird später in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht, der Abdampfrückstand wieder gelöst, mit essigsaurem Natron versetzt und dann das Zink mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium niedergeschlagen. Sollte der aus essigsaurer Lösung präcipitirte Schwefelwasserstoffniederschlag schwarz gefärbt sein, so wäre an eine Beimengung von Bleiweiss zu denken. Aehnlich kann auch ein Zinkgehalt im Brode dargethan werden.

§. 468. Wenn bei einer gerichtlichen Untersuchung Zink gefunden worden, so kann man als Corpus delicti ausser dem Ferrocyanzinkniederschlage noch eine Probe Schwefelzink einreichen.

§. 469. Ist Zink gefunden, so ist zu bedenken, dass einzelne Autoren behaupten, dasselbe könne als normaler Bestandtheil des thierischen Körpers auftreten. Auch im Pflanzenreiche ist Zink einige Male constatirt (*Viola calaminaria*, Abart der *Viola lutea* Smith.)<sup>1)</sup> In den Leichen bleibt es lange nachweisbar. Wird es gefunden, so bleibt die Frage zu entscheiden, ob es nicht als Brechmittel gereicht worden, oder von einem Zinkweissanstriche des Sarges stamme, oder ob es nicht in Form von Chlorid zum Conserviren der Leiche benutzt sei.

<sup>1)</sup> Braun im Chem. Centrbl., Jahrg. 1854, p. 173. Lechartier und Bellamy haben es in der Leber von Menschen und Thieren, im Muskelfleisch, Hühneriern, im Getreide, Mais, Wicken und Bohnen aufgefunden (Journ. de Pharm. et de Chim. T. 25, p. 506 (1877), ebenso Raoult und Breton in der Leber des Menschen (Bullet. génér. de Thé. 46 Ann. T. 93, p. 88).

§. 470. Metallisches Zink hat ein spec. Gew. = 7,03—7,2. Schmelzpunkt 420° C.; bei höherer Temperatur verdampft es. An der Luft verbrennt es mit blauweisser Flamme zu Zinkoxyd; an trockner Luft hält es sich ziemlich unverändert, an feuchter, namentlich kohlenensäurehaltiger, überzieht es sich mit einer weissen Kruste von basisch kohlensaurem Zinkoxyd.

Verdünnte Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure, auch verdünnte Essigsäure u. a. schwächere Säuren lösen Zink, jedoch beginnt die Einwirkung der Säuren um so langsamer, je reiner das Zink ist. Auch die wässrigen Lösungen der Alkalien greifen in der Wärme das Zink an, namentlich ist die Einwirkung derselben ziemlich energisch, wenn das Zink durch Berührung mit Platin oder Eisen stärker positiv erregt wird.

Zinkoxyd ist weiss oder gelblich, meistens amorph, sein Verhalten in der Wärme schon früher besprochen. In Wasser ist es kaum spurweise löslich, verbindet sich mit demselben aber zu Hydrat. In Säuren, auch in Alkalilösungen, Ammoniakflüssigkeit und kohlensaurem Ammoniak ist es löslich, die Lösungen sind farblos.

Das kohlen-saure und basisch kohlen-saure Salz, das neutrale phosphorsäure und oxalsäure Salz sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Die Carbonate theilen mit dem Zinkoxyde die meisten Reactionen, sind aber in Säuren unter Entwicklung von Kohlen-säure löslich und entlassen auch beim Glühen Kohlen-säure, indem sie zu Zinkoxyd werden. Das salpeter-säure und schwefelsäure Salz sind in Wasser löslich. Letzteres krystallisirt für gewöhnlich mit 7 Mol. Wasser. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa zwei Theilen Wasser; bei der Siedetemperatur bedarf es kaum einen Theil. Seine Lösungen reagiren sauer.

Auch das essigsäure Zinkoxyd ist in Wasser löslich. Das baldrian-säure Zinkoxyd verbreitet beim Aufbewahren an der Luft den Geruch der Baldriansäure.

Chlorzink und Jodzink sind beide farblos, letzteres Salz erfährt aber bei längerem Aufbewahren leicht eine Zersetzung, in Folge welcher es von aus-geschiedenem Jod braun gefärbt wird. Beide sind in Wasser sehr leicht löslich und zählen zu den am meisten hygroskopischen Salzen, die bekannt sind. Auch in Weingeist sind sie löslich. Die wässrigen Lösungen geben die oben beschriebenen Reactionen der Zinkoxydsalze und ausserdem diejenigen des gebundenen Jodes und Chlors. Beim Eindampfen der wässrigen Lösungen dieser Stoffe erfahren dieselben leicht eine Zersetzung, namentlich wenn man über freiem Feuer erhitzt und versucht, den Rückstand wasserfrei zu erhalten. Ein Theil der Haloidverbindung geht in Zinkoxychlorid und Oxyjodid über. Bei noch stärkerem Erhitzen giebt das Oxychlorid und Oxyjodid einen Theil des Zinkchlorides oder Jodides ab, welches sich verflüchtigt, indem vorzugsweise nur Zinkoxyd zurück-bleibt. Beim Mischen einer syrupdicken Lösung von Zinkchlorid mit Zinkoxyd beobachtet man sehr bald ein Erstarren der Masse. Es entsteht ein Oxychlorid, welches fast unlöslich in Wasser ist. Solche Zinkoxychloride sind als Ausfüllung hohler Zähne angewendet.

Concentrirte Zinkchloridlösung macht Cellulose stark aufquellen und führt sie in eine Substanz über, welche durch freies Jod blau gefärbt wird.

§. 471. Quantitative Bestimmung des Zinks kann am besten durch Fällung als Schwefelzink oder als kohlen-saures Zink-oxyd geschehen. Ersteres kann, wenn es im Uebrigen rein genug ist, von überschüssigem Schwefel durch Glühen im Wasserstoffstrome befreit und dann gewogen werden. Die Einzelheiten dieses Glüh-verfahrens sind bereits beim Blei besprochen worden.<sup>1)</sup> Eine Reduction des Schwefelzinks findet hiebei nicht statt. Da bei Gegenwart von Mag-nesia diese leicht durch den Schwefelwasserstoff mitgefüllt werden

<sup>1)</sup> Noch hinzuzufügen wäre, dass das Glühen nicht unnöthig lange fort-gesetzt werden darf, weil sonst ein kleiner Verlust unvermeidlich.

könnte, so muss dafür gesorgt werden, dass in der Flüssigkeit, aus der das Schwefelzink präcipitirt werden soll, reichliche Mengen von Chlorammonium, die das Mitgefülltwerden des Magnesiums verhindern, vorhanden sind.

Hat man im Niederschlage des Schwefelzinks Gegenwart von beigemengten organischen Stoffen zu fürchten, so ist es besser, letztere durch Eindampfen mit rauchender Salpetersäure erst zu vernichten und sich schliesslich eine Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Zinkoxyd (Chlorzink) zu verschaffen, aus der man mittelst kohlensauren Natrons das Zink als basisch kohlensaures Salz fällt. Für letztere Operation können die beim Kadmium beschriebenen Handgriffe benutzt werden (§. 460). Der Niederschlag wird später, wie beim Kadmium erwähnt, durch Glühen im Porzellanbiegel in Zinkoxyd umgewandelt und als solches gewogen.

Will man direkt aus einer Zinkoxydlösung durch kohlensaures Natron das Zink präcipitiren, so ist daran zu erinnern, dass Gegenwart von Ammoniaksalzen die vollständige Fällung hindert. Man muss, im Falle diese zugegen sein sollten, einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron anwenden und mit diesem zur Trockne verdunsten, um so das Ammoniak als kohlensaures Ammoniak zu verflüchtigen. Uebrigens ist es bei Gegenwart von Ammoniaksalzen stets empfehlenswerth, das Zink als Schwefelzink zu fällen.

Selbstverständlich sind bei quantitativer Bestimmung des Zinks die oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln in Anwendung zu bringen, um das gleichzeitige Mitgefülltwerden von Eisen, Mangan und Thonerde zu hindern.

100 Theile Schwefelzink enthalten 67,03 Zink, 100 Theile Zinkoxyd 80,26 Theile Zink.

### Nickel und Kobalt.

§. 472. Es wäre kaum nöthig, diese Metalle hier überhaupt anzuführen, da vorläufig keine ernstlichen Besorgnisse vorliegen, dass sie und ihre Präparate zu absichtlichen oder zufälligen Vergiftungen dienen sollten. Da aber dieselben zu technischen Zwecken benutzt werden, so könnte doch die Gegenwart des einen oder andern (Nickelmünzen) im Objecte einer gerichtlich chemischen Untersuchung einmal constatirt werden.

Von in der Technik benutzten Stoffen, in denen Nickel vorhanden, sind namentlich die aus Kupfer, Zink und Nickel zusammengesetzten Legirungen, die wir als Neusilber, Argentan u. s. w. bezeichnen, beachtenswerth. Die Frage, inwieweit von Geräthschaften aus diesen Legirungen, oder aus nickelplattirtem Eisen, oder aus reinem Nickel, wie sie jetzt mitunter verwendet werden, üble Einflüsse erwartet werden können, ist wohl noch nicht genügend beantwortet worden.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Ueber ihr Verhalten gegen Essig- und Apfelsäure vergl. Arch. f. Pharm.,

Kobalt dient besonders zur Bereitung einzelner als Farben benutzter Gegenstände, zu denen u. a. das bereits beim Zink erwähnte Rinman'sche Grün, aber ferner auch die unter dem Namen des Zaffer (Kobaltoxyduloxyd) und der Smalte gebräuchlichen Präparate (letztere vorzugsweise ein Kobaltglas, in dem aber stets Arsensäure angetroffen wird — §. 360) Beachtung verdienen. Ausserdem ist an die Benutzung einzelner Kobaltoxydulsalze zu sympathetischer Tinte hier zu erinnern.

§. 473. Ueber die Wirkung der Nickel- und Kobaltpräparate, so weit sie löslich sind, auf den thierischen Körper ist wenig bekannt. Vergl. Orfila's Toxicologie und Hasselt's Giffllehre, Schulz und Geerkens u. A.<sup>1)</sup>

§. 474. Für die Trennung des Nickels und Kobalts von organischen Substanzen können im Allgemeinen die beim Zink erwähnten Gesichtspunkte gelten, nur sind beide Metalle bei Weitem weniger flüchtig als das Zink und kann deshalb die Zerstörung beigemengter organischer Stoffe ohne Furcht durch Einäschern bewerkstelligt werden.

§. 475. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen des Nickels, sobald freie Mineralsäuren vorhanden sind, kein Sulfuret. Gegenwart von geringen Mengen freier Essigsäure hindert die Abscheidung von schwarzbraunem Schwefelnickel und Schwefelkobalt nicht (Auswaschen mit chlorammoniumhaltigem Wasser, weil sonst Schwefelnickel — was übrigens für den Nachweis des Nickels sehr wichtig ist — wieder in Lösung geht und das Filtrat tiefbraun färbt).

Es gleichen diese Metalle insofern dem Zink, mit dem sie auch bei Benutzung der für Zink empfohlenen Abscheidungsmethode durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung präcipitirt werden. Nur wenn reichlicher freie Essigsäure vorhanden, könnte die Fällung, namentlich des Nickels, unvollständig bleiben, während Zink noch ziemlich vollständig zur Abscheidung käme. Am besten werden Nickel und Kobalt aus neutraler oder alkalischer Lösung durch Schwefelammonium gefällt. Die Niederschläge von Schwefelnickel und Schwefelkobalt sind bei Gegenwart von Luft etwas zur Oxydation

---

Bd. 34, p. 282 u. 286. Vom nickelplattirten Eisen zeigte Birnbaum, dass es schon an 3,5 procentigen Essig bei Gegenwart von Kochsalz in der Wärme reichlich, aber auch schon in der Kälte nachweisbare Mengen Nickel abgiebt. Dingler's polyt. Journ., Bd. 249, p. 515 (1883) u. Bd. 250, p. 421.

<sup>1)</sup> Ueber Kobalt siehe auch eine Arbeit von Siegen im N. Repert. f. Pharm., Bd. 22, p. 307 (1873) und über beide einige Nötizen von Mayençon und Bergeret im Jahresber. d. Pharm., J. 1874 und Azary ib. Jg. 1878, p. 581. Vom Nickel zeigten Schulz und Geerkens, dass es in grösseren Dosen bei Menschen Brechen erzeuge (namentlich das Chlorür). Hunde und Kaninchen ertragen einmalige ziemlich bedeutende Dosen ohne grossen Schaden. 1 Grm. Acetat tödtet aber Kaninchen durch Magen-Darmentzündung. Vergl. ferner Coppola in Lo Sperimentale Jg. 1885 und Anderson Stuart im Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. Jg. 1885 (Bd. 18), p. 151.

geneigt. Werden sie, noch feucht, mit Essigsäure behandelt, so lösen sie sich, wie das Schwefelzink, nicht. Eine Beimengung von einem dieser Sulfurete beim Schwefelzink würde sich unter diesen Umständen dadurch zu erkennen geben, dass der Niederschlag nicht rein weiss, sondern grau und bei irgend grösseren Mengen dunkelgrau bis schwarzgrau gefärbt ist. In Lösungen von Kalihydrat, Ammoniak, kohlen-saurem Ammoniak, Schwefelammonium und Schwefelalkalien sind die Niederschläge nicht löslich. Löslich sind sie aber in concentrirter Salz- und Salpetersäure, auch in mässig verdünnter Schwefelsäure und (Unterschied vom Zink) Cyankaliumsolution.

Die sauren Lösungen enthalten die betreffenden Oxydulsalze; die des Nickels sind grünlich, die des Kobalts röthlich gefärbt. Beim Abdampfen geben sie resp. grünes und rothes Salz als Rückstand. Wird letzterer so weit erhitzt, dass er wasserfrei wird, so geht die grüne Farbe des Nickels in gelb, die rothe des Kobalts in blau über.

§. 476. Die Lösungen verhalten sich gegen Reagentien folgendermaassen:

#### A. Nickel.

1) Alkalihydrate fällen grünes Oxydulhydrat, welches in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist (ähnlich dem Kupfer), aus seiner Lösung aber durch grössere Mengen Natronlauge wieder gefällt wird (Kobalt wird aus solcher ammoniakalischen Lösung nicht gefällt).

2) Ammoniak und kohlen-saures Ammoniak fällen und lösen im Ueberschusse wieder zu blauer Flüssigkeit.

3) Kohlen-saure Alkalien fällen hellgrünes, basisch kohlen-saures Nickeloxdul, welches sie, im Ueberschusse zugesetzt, nicht wieder lösen, welches aber von Ammoniakliquor und Lösungen von kohlen-saurem Ammoniak gelöst wird.

4) Gelbes Blutlaugensalz fällt hellgrünen Niederschlag.

5) Cyankalium fällt apfelgrünes Cyan-nickel, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt wird (Kobalt wird durch Salzsäure nicht wieder gefällt). Aus der mit Kalilauge versetzten Cyankaliumlösung wird durch eingeleitetes Chlor Nickel wieder gefällt (Kobalt nicht).

6) Oxalsäure fällt langsam grünes Oxalat, im Ueberschusse des Fällungsmittels und in Essigsäure schwer löslich, in Ammoniak leicht löslich, beim Stehen an der Luft sich wieder abscheidend (Kobalt scheidet sich unter denselben Umständen nicht oder sehr langsam ab).

7) Unterchlorig-saures Natron fällt aus neutralen Lösungen schwarz-blaues Oxydhydrat (bei Gegenwart von kohlen-saurem Baryt erst allmählig — Unterschied von Kobalt). Dasselbe ist in Essigsäure, verdünnter Salpetersäure und Aetzammoniakflüssigkeit löslich. — Versetzt man essig-saure Lösungen des Nickeloxduls mit unterchlorig-saurem Natron, so fällt in der Kälte kein Niederschlag, wohl aber wird

Nickeloxhydroxyd beim Kochen schwarzblau gefällt. Ist Kobalt zugegen, so fällt der Niederschlag (auch der des Nickels) erst nach dem Neutralisiren mit Soda.

8) Kaliumsulfocarbonat bringt in sehr verdünnten Nickelsalzlösungen rosenrothe, in concentrirteren braunrothe Färbungen hervor. Die Empfindlichkeit ist nach Braun so bedeutend, dass in 1 CC. Flüssigkeit noch 0,01 Milligr. Nickel erkannt werden kann.

9) Die Phosphorsalz- und Boraxperle färben Nickelsalze bei Anwendung der Oxydationsflamme röthlich, Zinn entfärbt die Perle. Mit Soda auf Kohle kann das Nickel zu weissem magnetischem Metallpulver reducirt werden.

10) Wird ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Nickeloxdul dem beim Kupfer beschriebenen elektrolytischen Versuche (§. 435) ausgesetzt, so wird Nickel wie Kupfer vollständig abgeschieden. (Vergl. Gibbs a. a. O.) Auch Nickel und Kobalt constataren Mayençon und Bergeret electrolytisch (§. 395. 3 und §. 435. 4.). Der mit Chlor behandelte Platindraht wird zum Nachweise des Kobalts auf Papier abgerieben und dann dieses erhitzt, bis die blaue Färbung eintritt. Beim Nickel könnte das Papier wohl am besten mit Kaliumsulfocarbonatlösung (8) befeuchtet werden.

## B. Kobalt.

1) Alkalihydrate geben blauen Niederschlag, der bald grün, dann blaugrün wird und in Ammoniak löslich ist, dessen Fällung auch durch Ammoniak und Ammoniaksalze verhindert wird.

2) Ammoniakflüssigkeit erzeugt blauen, grün werdenden Niederschlag, im Ueberschusse zu bräunlicher, später dunkler, endlich an der Luft schön roth werdender Flüssigkeit löslich und aus letzterer Lösung durch Natronlauge nicht fällbar. Salmiak hindert die anfängliche Fällung durch Ammoniak.

3) Alkalicarbonate fällen pfirsichblüthrothes basisches Salz.

4) Kohlensaures Ammoniak verhält sich ebenso, löst aber im Ueberschusse zu röthlich violetter Flüssigkeit; Salmiak hindert die Fällung.

5) Cyankalium fällt bräunliches Cyanür (aus essigsaurer Lösung vollständig), welches sich im Uebermaasse des Fällungsmittels mit grüner Farbe löst. Aus der Lösung wird weder durch Säuren noch Alkalien ein Niederschlag abgeschieden; Nickel wird präcipitirt. Auch beim Kochen mit Quecksilberoxyd oder einer Lösung von Quecksilberoxyd in Cyanquecksilbersolution wird Nickel als Nickeloxdul abgeschieden. Der Niederschlag wird durch Glühen von anhängendem Quecksilbersalz befreit. Die Methode gestattet eine Trennung von Kobalt (welches unter diesen Umständen nicht präcipitirt wird); selbst für die quantitative Analyse kann sie empfohlen werden.

6) Gelbes Blutlaugensalz giebt hellgrünen, rothes Blutlaugensalz braunrothen Niederschlag. Setzt man zu einer Kobaltlösung Wein-

säure oder Citronensäure, dann überschüssiges Ammoniak und endlich Ferridcyankalium, so nimmt dieselbe intensiv rothbraune Färbung an, welche nach Skey im Reagensglase noch bei Verdünnungen 1:60000 wahrgenommen wird.

7) Oxalsäure fällt rosaroths krystallinisches Oxalat, in Ammoniakflüssigkeit (bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammoniaksalzen), auch in kohlensaurem Ammoniak löslich. Aus den ammoniakalischen Lösungen scheidet es sich an der Luft nicht oder doch sehr schwer wieder ab (Unterschied von Nickel).

8) Phosphorsaures Natron liefert violettrothen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag.

9) Salpetrissaures Kali im Ueberschusse scheidet bei Gegenwart von etwas freier Essig- oder Salpetersäure gelbes, krystallinisches salpetrissaures Kobaltoxyd-Kali ab, welches in Salzlösungen und Weingeist schwer löslich ist. Wenn man diese Reaction zur Trennung von Kobalt und Nickel vorgeschlagen hat, so ist daran zu erinnern, dass nach Untersuchungen von Erdmann<sup>1)</sup> auch Nickel unter solchen Umständen ähnlich gefällt wird, falls zugleich Kalk-, Baryt- oder Strontiansalze zugegen sind.

10) Unterchlorigsaure Salze fallen bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt sogleich schwarzes Kobaltoxydhydrat.

11) Glasflüsse, Borax- und Phosphorsalzperlen werden durch Kobaltsalze schön blau gefärbt. Zinn entfärbt die Perlen nicht.

§. 477. Beim Nickel ist, wie aus dem Mitgetheilten ersichtlich, die Möglichkeit einer Verwechslung mit Kupfer vorhanden. Das besprochene Verhalten der salzsauren Lösungen beider gegen Schwefelwasserstoff gestattet sie zu unterscheiden (auch Kupfer und Kobalt).

Vom Zink könnte man das Nickel durch die in A. 10 angedeutete elektrolytische Methode trennen. Auch die Methode Wöhler's<sup>2)</sup> ist dazu brauchbar. Dieselbe beruht darauf, dass Schwefelzink aus der Lösung des Cyanzink-Cyankaliums durch einfach Schwefelkalium gefällt wird, Nickel aus der Lösung seines Kaliumdoppelcyanürs nicht. Man versetzt die fragliche Lösung mit reiner Kalilauge im Ueberschusse, fügt Blausäure hinzu, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden, dann das Schwefelkalium, lässt in mässiger Wärme absetzen, filtrirt, zersetzt das Cyannickelkalium durch Kochen mit Königswasser oder chloresaurem Kali und Salzsäure und fällt das Nickel mittelst Natronlauge.

Um Kobalt von Zink zu trennen, ist die Methode von Fresenius und Haidlen zu empfehlen.<sup>3)</sup> Man versetzt die Lösung mit Cyankalium im Ueberschusse, bis sich der ursprünglich entstandene Niederschlag wieder gelöst hat, kocht, indem man hie und da einen Zusatz von 1—2 Tropfen Salzsäure macht, jedoch so, dass die Flüssigkeit

<sup>1)</sup> Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 3, p. 161.

<sup>2)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. 89, p. 376.

<sup>3)</sup> Ibid. Bd. 43, p. 129.

nicht sauer wird. Später mischt man Salzsäure hinzu, kocht, bis das Kobaltidcyanzink gelöst und die Blausäure ausgetrieben ist, versetzt dann mit überschüssiger Natronlauge, kocht, bis die Flüssigkeit klar geworden, und fällt zuletzt das Zink mit Schwefelwasserstoff. Aus der durch Salpetersäure fast neutralisirten Lösung fällt man (nach Entfernen des Schwefelwasserstoffs) mit möglichst neutraler Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul weisses Kobaltidcyanquecksilber, welches, abfiltrirt und bei Luftzutritt geglüht, Kobaltoxyduloxyd liefert.

Von der Trennung des Nickels und Kobalts ist auch schon oben die Rede gewesen (§. 476 A. 5).

Wenn eine Verwechslung von Nickel und Kobalt einerseits, und andererseits von Eisen wegen der schwarzen Farbe der Sulfurete stattfinden könnte, so ist die Trennung von Eisensulfuret mittelst Essigsäure ebenso wie beim Zink möglich. Auch lässt sich das Eisen nach Zusatz von phosphorsaurem und essigsaurem Natron aus der essigsauren Lösung fällen, wobei Nickel, Kobalt und Zink im Filtrate bleiben.

§. 478. Ueber die quantitative Bestimmung des Nickels und Kobalts vergl. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse. Beide können aus ihren erwärmten Oxydullösungen bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen durch Natronlauge (oder Barytwasser, wenn Schwefelsäure abwesend) als Oxydul gefällt, abfiltrirt, geglüht und gewogen werden. 100 Theile der Niederschläge enthalten 78,62 Theile Metall. (Bekanntlich ist das Atomgewicht des Nickels und Kobalts gleich hoch.) Das hier gewonnene Oxydul kann als Corpus delicti abgegeben werden.

### E i s e n .

§. 479. Vergiftungen mit Eisensalzen mögen recht oft versucht sein, da einzelne derselben, z. B. Eisenvitriol, vom Publicum für schädlicher gehalten werden, als sie sind. Fälle, in denen bei solchen absichtlichen Vergiftungen ein tödtlicher Ausgang beobachtet worden, sind sehr selten. In einzelnen Fällen hat man von zufälligen Vergiftungen durch Eisenpräparate, namentlich Tinte, gesprochen, doch ist bei der Mehrzahl dieser Fälle nach meiner Ansicht zu wenig Gewicht auf die Frage gelegt, ob es sich hier um eine reine Wirkung des gerbsauren Eisens handelte, oder ob nicht auch andere schädliche Gemengtheile der Flüssigkeit an der Wirkung participirt haben. Im Handel ist Tinte mit beträchtlichem Gehalt an Kupfervitriol nicht selten, ebenso finden sich Oxalsäure und Quecksilbersublimat derselben zugesetzt.

§. 480. Wo Vergiftungen mit Eisenverbindungen bisher angenommen wurden, haben die löslichen Präparate des Eisens, das schwefelsaure Eisenoxydul, das Eisenchlorür und Eisenchlorid dazu gedient. Kein Fall ist bekannt, wo in Wasser un-

lösliche Eisenverbindungen, Eisenoxydhydrat, Schwefeleisen (die beide als Antidote gebraucht werden), oder metallisches Eisen wirklich Vergiftungen bewirkt haben. Es scheint, als ob die Aufnahme dieser letzteren eine äusserst beschränkte sei, ja als ob selbst die meisten löslichen Verbindungen bald in unlösliche Formen übergeführt werden, so dass nur ein verhältnissmässig kleiner Theil derselben ins Blut aufgenommen werde. Allerdings darf die Aufnahme ins Blut auch wieder nicht unterschätzt werden. Wenn man beobachtet, dass der bei weitem grösste Theil des dem Körper zugeführten Eisens durch die Faeces aus diesem wieder fortgeführt wird, so ist damit noch nicht gesagt, dass das Eisen nicht vorübergehend in die Saftcirculation gelangt und später wieder durch Galle und andere Secrete in den Darm abgeschieden ist.<sup>1)</sup>

Eine Reaction der löslichen Eisensalze, sowohl der Oxydul- als der Oxydsalze auf die Albuminate ist unverkennbar, Mitscherlich u. A. haben dafür die nöthigen Beweise beigebracht. Mitscherlich, Bernard und Buchheim erkannten auch, dass im Duodenum die in dem Magen vorhanden gewesenen Oxydulsalze in Oxydsalze übergehen. Im weiteren Verlaufe des Darmes wird das Eisen in Einfach-Schwefeleisen verwandelt und als solches excernirt. Es färbt die Faeces schwarzgrün. Vielleicht dass die nachtheilige Wirkung grosser Dosen löslicher Eisensalze dadurch herbeigeführt wird, dass durch sie auf einmal ein bedeutender Theil der Magenschleimhäute chemisch afficirt wird, insofern sich Eisenalbuminate bilden. Die pathologisch anatomischen Veränderungen nach Eisenvergiftungen sind bisher nicht genügend erforscht worden. Lösliche krystalloide Eisenoxydsalze scheinen energischer zu wirken, als diejenigen des Oxyduls. Von denselben ist ausser dem in Technik und Medicin benutzten Eisenchloride namentlich das in den Färbereien und Kattundruckereien angewendete schwefelsaure und salpetersaure Salz beachtenswerth. Dass die löslichen colloiden Eisenoxydverbindungen sehr milde wirken, ist bekannt. Bei dem als Heilmittel benutzten Eisenjodür handelt es sich um eine combinirte Wirkung des Eisens und des gebundenen Jodes. Ueber die Doppelcyanüre des Eisens war beim Cyan die Rede (§. 78).

§. 481. Die Entscheidung der Frage, ob irgendwo eine Vergiftung mit Eisenpräparaten vorgekommen, wird chemisch und medicinisch schwer möglich sein, wenn nicht zugleich sonstige Anhaltspunkte geliefert werden können. Die Krankheits-Symptome einer Vergiftung mit Eisen sind wenig ausgesprochen. Der chemische Nachweis des Eisens könnte nur dann von Werth sein, wenn man früh genug zur Vermuthung einer solchen Vergiftung gelangt und Erbrochenes und Faeces zu ersterem zur Disposition stellt. Da Eisen normaler Bestandtheil fast aller Theile des thierischen Körpers ist, da es fast in allen Nahrungsmitteln des Pflanzen- oder Thierreiches,

<sup>1)</sup> Vergl. übrigens Jeannel's Mittheilungen im Journ. d. Pharm. d'Anvers. Jg. 1869, p. 255.

die wir zu uns nehmen, vorkommt, so hat sich der Chemiker darauf zu beschränken, nachzuweisen, dass in dem ihm zur Untersuchung übergebenen Objecte Eisen in grösserer Menge vorliege, als dieses im normalen Zustande enthalten kann. Den Beweis zu liefern, dass das beobachtete Plus des Eisens nicht zufällig, nicht als Arzneimittel, als Antidot, in den Körper gelangte, liegt oft ausserhalb seiner Competenz.

Da selbst bei grosser Zufuhr von Eisen in den Körper durch den Harn nur sehr geringe Mengen desselben entleert werden, so ist bei vermeintlicher Vergiftung mit Eisen von einer chemischen Untersuchung des Harnes wenig Erfolg zu erwarten. Da ferner, selbst wenn eine Vergiftung tödtlichen Ausgang haben sollte, dieser nicht schnell eintreten wird, so ist auch, wenigstens in vielen Fällen, von einer chemischen Untersuchung des Darmtractus wenig zu hoffen. Selbst wenn sich in Leber und Galle etc. ein grösserer Gehalt als gewöhnlich finden sollte, so wird dieser doch nicht so eclatant erhöht sein, dass er unzweifelhaft auf Vergiftung hindeuten könnte. Die Untersuchungsobjecte, die hier besonders Ausschlag geben können, sind ausser Ueberresten genossener Speisen etc., wie schon oben angedeutet, Faeces und Erbrochenes. Sehr wichtig ist es, wenn der Chemiker durch blosses Extrahiren oder durch Dialyse von Speiseresten, Erbrochenem oder dem Inhalte des Magens mit Wasser noch beträchtliche Mengen des zur Vergiftung benutzten löslichen Eisensalzes ausziehen kann.

§. 482. Wenn aus dem Voraufgehenden hervorgeht, wie selten der Gerichtschemiker auf eine Vergiftung mit Eisen stossen wird, so ist doch andererseits hier noch einmal daran zu erinnern, wie ihm fast überall bei seinen Versuchen dieses Metall begegnen wird und wie dasselbe hie und da Unbequemlichkeiten bereiten oder zu Irrthümern veranlassen kann. Schon beim Arsen haben wir solche Unbequemlichkeiten vorgeführt, beim Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt haben wir auf Maassregeln aufmerksam gemacht, um einer Verwechslung, resp. einem Verdecktwerden der, jenen Elementen zukommenden, Reactionen vorzubeugen.

§. 483. Auch beim Eisen gelingt die Trennung von organischen Stoffen leicht durch Behandlung mit chloresaurem Kali, bei der die meisten Eisenpräparate und sicher mehr als alle, auf die wir Rücksicht zu nehmen haben, in Lösung gelangen. Indessen kann auch ohne Furcht die Methode der Verpuffung benutzt werden, und selbst die Verbrennung der organischen Gemenge wird in den meisten Fällen gute Resultate geben. Nur wo viel Ammoniaksalze und viel Chloride anwesend wären, könnte Eisen sich beim Einäschern verflüchtigen. Im Ganzen ist gerade das Aufsuchen des Eisens in der Asche für die Untersuchung der meisten Stoffe empfehlenswerth.

Haben wir mit chloresaurem Kali und Salzsäure, oder durch Verpuffen mit chlorsauren und salpetersauren Salzen die organischen Stoffe zerstört, so werden wir im Rückstande das Eisen als Oxyd oder Oxydsalz zu suchen haben, auch wenn man ein solches Gemenge vollständig eingäschert hat, wird sich der grösste Theil oder alles

Eisen im Rückstande als Oxyd finden. In letzterem Falle löst man durch längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure. Auch diese Lösung dunstet beim Eindampfen kein Chlorid ab. Hat man verpufft, so ist der Ueberschuss der Chlorsäure, Salpetersäure und salpetrigen Säure vor der weiteren Untersuchung fortzuschaffen.

§. 484. Behandelt man eine saure Lösung des Eisenoxydes mit Schwefelwasserstoff, so wird kein Schwefeleisen gefällt, gleichgültig, ob unorganische oder organische Säuren die saure Reaction verursachen. Dagegen aber wird das Oxydsalz zu Oxydulsalz reducirt und dabei der Schwefel des Schwefelwasserstoffs abgeschieden. Dass man in manchen Fällen Ursache hat, einen solchen Process zu hindern, habe ich schon beim Arsen (§. 356) hervorgehoben. Ebendort habe ich auch bereits ein Mittel genannt, welches hiezu anwendbar. Da auch aus selbst schwach essigsaurer Lösung Eisen nicht durch Schwefelwasserstoff präcipitirt wird, so ist darin ein Mittel zu suchen, Verwechslungen mit Thallium, Kobalt und Nickel und Beimengungen zum Schwefelzink vorzubengen.

Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Schwefelwasserstoff (und aus der neutralen Schwefelammonium) alles Eisen als grünschwarzes Sulfür. Der Niederschlag oxydirt sich an der Luft sehr leicht, muss deshalb sehr schnell und möglichst unter Luftabschluss abfiltrirt und anfangs mit etwas Schwefelammonium haltendem, später mit reinem ausgekochten Wasser ausgewaschen werden.

§. 485. Das Eisensulfür ist in Schwefelammonium, in Aetzammoniak und Kalilauge unlöslich, leicht löslich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in verdünnten Mineralsäuren, auch in mässig concentrirter Essigsäure. In der Regel nimmt man Salz- oder Schwefelsäure. Die frisch bereitete (luftfreie und noch nicht oxydirte) Lösung enthält farbloses Eisenoxydulsalz und zeigt gegen Reagentien folgendes Verhalten:

1) Alkalien und kohlen-saure Alkalien fällen weisse Niederschläge von Eisenoxydhydrat oder basisch kohlen-saurem Eisenoxydul; dieselben nehmen schnell Sauerstoff auf und färben sich durch entstehendes Eisenoxyduloxyd grün, später, nachdem sie zu Oxydhydrat geworden sind, braun. Ammoniak fällt nicht vollständig, bei Gegenwart grosser Mengen von Chlorammonium anfangs gar nicht. Kohlen-saurer Baryt fällt nicht, auch nicht bei Gegenwart von essigsaurer Kali.

2) Gelbes Blutlaugensalz fällt aus sauren Lösungen anfangs weissen, schnell blau werdenden Niederschlag; phosphorsaures Natron aus neutraler Lösung weissen, graublau werdenden Niederschlag.

3) Roth's Blutlaugensalz fällt aus sauren Lösungen sogleich tief-blauen Niederschlag von Turnbull's Blau.

4) Gerbsäure färbt, nachdem partielle Oxydation stattgefunden, blau bis blauschwarz.

5) Goldchlorid wird schon in der Kälte zu metallischem Golde reducirt. Aus salpetersaurem Silberoxyd wird ebenfalls Metall abgeschieden. Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird durch

Lösungen von Eisenoxydulsalzen reducirt und entfärbt (mit Schwefelsäure anzusäuern).

Die Eisenoxydulsalze sind farblos oder (wenn auch nur kleine Mengen von Oxydsalz beigemengt sind) grünlich, vorausgesetzt, dass die Säure nicht eine andere Färbung bedingt. Durch Kochen ihrer Lösungen mit freier Salzsäure und chlorsaurem Kali, ebenso mit Salpetersalzsäure und durch Einleiten von Chlor gehen sie in Eisenoxydsalze über. Die Färbung der Eisenoxydsalze und ihrer Lösungen ist meistens gelb, einige Salze sind im trockenen Zustande farblos, geben aber gelbe Lösungen. Wenige geben farblose Lösung; das essigsäure und meconsäure Salz, das Rhodanid und einige andere Verbindungen zeigen in ihren Lösungen tiefblutrothe Färbung. Bei einigen Salzen kann man gelbe und blutrothe Lösungen herstellen, je nachdem man verschieden hohe Temperaturen einwirken lässt.

Eine Eisenoxydlösung wird sich gegen Reagentien folgendermaassen verhalten:

1) Alkalien, Ammoniak, kohlensaure Alkalien, kohlensaures Ammoniak, kohlensaurer Kalk und Baryt fällen braunes Eisenoxydhydrat. Chloraunonium verhindert die Fällungen nicht. Weinsäure, auch Eiweiss verhindern die Fällung durch Alkalien, Ammoniak und kohlensaure Alkalien.

2) Die Wirkung des Schwefelwasserstoffs ist bereits besprochen. Schwefelammonium fällt auch hier Eisensulfür und zugleich freien Schwefel.

3) Gelbes Blutlaugensalz liefert dunkelblauen Niederschlag (Berlinerblau); freie Oxalsäure, auch weinsaures Ammoniak lösen denselben.

4) Rothcs Blutlaugensalz<sup>1)</sup> färbt die Lösung braun, giebt aber anfangs keinen Niederschlag.

5) Rhodankalium färbt bei Gegenwart freier Salzsäure die Lösung blutroth; auf Zusatz von Kali entfärbt sich die Flüssigkeit, sobald alkalische Reaction eingetreten. Salzsäure stellt die rothe Färbung wieder her. Oxalsäure verhindert die Reaction des Rhodankaliums. Beim Schütteln mit Aether geht die rothbraune Substanz in diesen über; man kann so noch sehr kleine Mengen, die in grösserer Masse von Flüssigkeit verschwinden würden, sichtbar machen.

6) Lösungen mit etwas freier Salzsäure werden auf Zusatz von essigsäurem Kali oder Ammoniak ebenfalls, aber minder intensiv, rothbraun. Beim Kochen scheiden diese essigsäuren Lösungen, namentlich wenn sie verdünnt sind, Eisenoxydhydrat ab. Auch die Lösungen des meconsäuren Eisenoxydes sind, wie schon früher erwähnt, blutroth. Salicylsäure färbt violett.

7) Gerbsäure ertheilt neutralen oder schwach sauren Lösungen die bekannte Tintenfärbung, die auf Zusatz von Säure schwindet.

8) Bernsteinsaures Natron fällt aus neutralen Lösungen braunrothen, benzoesaures Natron meist hellbraunen Niederschlag.

<sup>1)</sup> Die Lösung muss frisch bereitet sein.

Die Eisensalze färben Borax- und Phosphorsalzperlen in der Reductionsflamme bouteillengrün, in der Oxydationsflamme gelb bis gelbroth. Letztere Färbung schwindet beim Erkalten ganz oder theilweise.

Reducirende Stoffe, z. B. met. Zink in schwach angesäuertes Flüssigkeit, ferner schweflige Säure (vergl. oben) reduciren Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen.

§. 486. Das metallische Eisen wird in der Medicin in Form feinen Pulvers, ausserdem auch in Form des „Ferrum hydrogenio reductum“ angewendet. Beide werden vom Magneten angezogen. An der Luft erhitzt, verbrennen sie zu Oxyduloxyd. In verdünnten Säuren, auch organischen, lösen sie sich leicht und selbst von kohlen-saurem Wasser wird Eisen aufgenommen. Aetzammoniakflüssigkeit afficirt schnell, indem wahrscheinlich zunächst eine lösliche Oxydulverbindung entsteht, die aber später durch Aufnahme von Sauerstoff zu Oxydhydrat wird und als solches unlöslich ausfällt.

Eisenoxydul ist sehr unbeständig. Das „Ferrum oxydulatum nigrum“ der ältern Pharmacopöen ist im Wesentlichen Eisenoxyduloxyd.

Von Salzen des Eisenoxyduls, die in der Medicin angewendet werden, nenne ich das basisch kohlen-saure Salz (besonders als Ferrum carbonicum saccharatum oder als Bestandtheil der Vallet'schen Pillen angewendet); dasselbe ist, so wie es benutzt wird, mehr oder minder oxydhaltig.

Das schwefelsaure Eisenoxydul krystallisirt in grünlichen monoklinischen Krystallen mit 7 Mol. Krystallwasser. Es ist in etwa  $1\frac{1}{2}$  Theilen kalten Wassers löslich, verwittert an der Luft, oxydirt sich, namentlich in wässriger Lösung, schnell.

Eisenchlorür ist farblos, sehr leicht löslich und sehr geneigt, durch Oxydation grün und später braun zu werden. Es wird als Bestandtheil des „Spiritus sulfurico aethereus martiatus“ angewendet, auch in Form der Tinctura ferri chlorati.

Das Eisenoxyd ist rothbraun, das braune Oxydhydrat (Ferrum oxydatum hydricum) braun, amorph und dann leicht löslich in verdünnten Säuren, oder krystallinisch und dann schwerer löslich. Sein neutrales schwefelsaures Salz (als Ingrediens des Fuchs'schen Antidotes in den Apotheken vorrätig) ist in Wasser löslich. Sein Phosphat und Pyrophosphat sind in Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich. Ich will hier noch auf einige medicinisch ausgenutzte Salze und Doppelsalze des Eisenoxydes hinweisen, in denen Weinsäure oder Citronensäure vorkommen (Ferro-kali tartaricum, Tartarus fer-ratus. — Ferrum citricum ammoniatum etc.). In diesen werden die Reactionen des Metalles durch die vorhandene Säure beeinträchtigt. Soll dasselbe darin dargethan werden, so muss man zuvor durch Verbrennen die organische Substanz zerstören. Die Neigung des essig-sauren Eisenoxydes (als Liquor ferri acetici und Tinctura martis Klaprothi angewendet), beim Erwärmen seiner Lösung zu zerfallen, ist schon früher angegeben worden. Ein auffälliges Verhalten zeigen die jetzt als Medicament gebräuchlichen colloidalen Formen des Eisenoxydes und das Eisenoxydsaccharat. Die Reactionen des gewöhnlichen Eisenoxydes treten bei ihnen nicht oder langsam ein. Erst wenn man die Solutionen mit Salzsäure erhitzt hat, hört diese Eigenthümlichkeit auf.

Das Eisenchlorid bildet metallglänzende Krystallblättchen; wasserhaltig ist es gelb bis gelbbraun, strahlig krystallinisch. Es löst sich in Wasser sehr leicht (wenn nicht schwer lösliches Oxychlorid beigemischt ist). (Liquor ferri sesquichlorati, Oleum Martis); auch in Weingeist ist es auflöslich (Tinctura ferri sesquichlorati), die Lösungen sind braun, verdünnt gelb. Mit dem Chlorammonium giebt es krystallinische Doppelsalze (Ferroammonium sesquichloratum).

Die Cyanverbindungen des Eisens und das Jodeisen haben wir bereits in §. 78 und §. 135 behandelt.

§. 487. Die quantitative Bestimmung des Eisens geschieht meistens in Form von Eisenoxyd. Man sucht sich für dieselbe eine Lösung zu verschaffen, in der keine durch Ammoniak fällbaren Metalle sind und bei der man durch Kochen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure sich Sicherheit dafür verschafft, dass alles Eisen als Oxyd vorhanden ist. Das aus nicht zu concentrirter Lösung bei Gegenwart von Chlorammonium, kochend mit Aetzammoniakflüssigkeit gefällte Eisenoxydhydrat wird schnell mit warmem Wasser durch Decantiren ausgewaschen und auf einem Filter gesammelt. Das Filter wird später verbrannt, seine Asche mit dem Eisenoxydhydrate geglüht, der Rückstand — wasserfreies Eisenoxyd — gewogen. Bei Einhaltung obigen Verfahrens würden Kupferoxyd (vergl. übrigens Artikel Kupfer §. 445), Zinkoxyd, Nickel-, Kobalt- und Manganoxydul nicht mitgefällt werden; dieselben können im Filtrate aufgesucht und bestimmt werden. Thonerde und Phosphorsäure, von denen namentlich die letztere wohl selten bei hierher gehörigen Versuchen völlig fehlt, würden mit in den Niederschlag übergehen. Um das Eisenoxyd von ihnen zu befreien, kann man den geglühten Niederschlag fein pulvern, mit dem sechsfachen seines Gewichtes reinen entwässerten kohlen-sauren Natrons mengen, die Mischung im Platintiegel über der Gebläselampe erhitzen, bis man eine gleichmässig geflossene Schmelze erlangt hat und diese, wenn sie erkaltet, mit Wasser auskochen. In letzterem lösen sich die Phosphorsäure und Thonerde, beide an Natron gebunden, Eisenoxyd bleibt ungelöst. Man kocht dasselbe mit Wasser, bis an dieses nichts mehr abgegeben wird, filtrirt, verbrennt das Filter und glüht den Niederschlag, der nun reines Eisenoxyd darstellt. 100 Theile Eisenoxyd entsprechen 70 Theilen Eisen. Eine Probe des Eisenoxydes kann neben dem durch Blutlaugensalz präcipitirten Berlinerblau als *Corpus delicti* eingereicht werden.

Auch durch Titriren lässt sich das Eisen sehr genau bestimmen. Man führt in der Regel den Versuch so aus, dass man in schwefelsaurer Lösung das Eisenoxyd durch Zink zu Oxydul reducirt und die Menge des letzteren berechnet aus dem Quantum titrirter Lösung von übermangansaurem Kali, welche nothwendig, um das Oxydul wiederum zu Oxyd umzuwandeln. Ueber die Bereitung der nöthigen Titri-flüssigkeit und die Einzelheiten der Ausführung letzteren Versuches ist einzusehen Fresenius Anleitung zur quant. Analyse.

### M a n g a n .

§. 488. Vom Mangan scheint, wenigstens was die Wirkung der Verbindungen seiner niederen Oxydationsstufen anbetrifft, sich dasselbe wie vom Eisen sagen zu lassen.<sup>1)</sup> Vergiftungen mit Manganoxydul-

<sup>1)</sup> Ueber Resorption und Assimilation von Manganverbindungen vergl. Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1884, p. 584 (Ref.). Vergl. ferner Kobert im Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm. Bd. 16, p. 45.

und Manganoxydsalzen an Menschen dürften bisher kaum zur Beobachtung gekommen sein. Durch Versuche an Thieren (Cahn, Wichert, Kobert, Marti, Luchsinger) wurde gezeigt, dass sie vom Darm aus kaum resorbirt werden. Nach Subcutananwendung werden sie durch Galle und Magensaft abgeschieden (Wichert). Cahn beobachtete Abscheidung durch Darm und Niere und konnte in der Leber 0,09 bis 0,17 $\frac{0}{0}$ , in der Niere 0,33—0,83 $\frac{0}{0}$  MnO, im Gehirn keine wägbareren Mengen nachweisen. Kein Fall ist mir bekannt, wo bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung Uebermangansäure gefunden worden, trotzdem die mannigfache Anwendung, welche einzelne Salze derselben neuerdings erfahren haben, wohl zu Missgriffen Veranlassung bieten könnte. Die Neigung der Uebermangansäure und ihrer Salze, sich zu reduciren und andere Stoffe auf Kosten des frei gewordenen Sauerstoffs zu oxydiren, ist eine sehr grosse.

§. 489. Auch das Mangan kann als constanter Bestandtheil des thierischen Körpers bezeichnet werden. Ebenso sind Spuren von Mangan in vielen Pflanzen beobachtet, aber in fast allen thierischen und pflanzlichen Organen, in denen Mangan nachgewiesen, ist die Menge viel geringer als die des Eisens gefunden worden.

§. 490. Für die Abscheidung des Mangans kann dasselbe gelten, was wir für das Eisen vorgeführt haben. Die Trennung von den Metallen der Arsen-, Kupfer- und Zinkgruppe gelingt wie bei diesem. Bei der Präcipitation von Schwefeleisen aus alkalischer Flüssigkeit würde auch das Schwefelmangan mitfallen: dasselbe ist noch mehr als Schwefeleisen zur Oxydation geneigt. Die Trennung beider, des Eisens und Mangans, kann nach dem bereits bei Besprechung der quantitativen Bestimmung des Eisens mitgetheilten Principe vorgenommen werden. Man löst den Schwefelwasserstoffniederschlag oder sonstige beide Stoffe enthaltende Massen in Salzsäure, oxydirt das Eisen mit chlorsaurem Kali, fällt Eisenoxydhydrat aus der kochenden salmiakreichen Lösung mittelst geringen Ueberschusses von Ammoniak oder aus der essigsäuren Lösung durch Kochen und bestimmt das Mangan im Filtrate. Will man Schwefelwasserstoff dazu benutzen, so hat man einen fleischfarbigen Niederschlag von Schwefelmangan zu erwarten. Eine Probe dieses Niederschlages kann als Corpus delicti vorgelegt werden.

Zieht man es vor, die organischen Stoffe durch Einäschern fortzuschaffen, so kann man in der Asche auch dadurch das Mangan nachweisen, dass man ein kleines Quantum derselben mit etwas Soda und Salpeter im Silbertiegel zusammenschmilzt.<sup>1)</sup> Die erkaltete Schmelze muss, wenn nur sehr geringe Mengen von Mangan vorhanden waren, von mangansaurem Salz grün gefärbt sein. Ist die Färbung in Folge grösseren Gehaltes an Mangan intensiv grün, so

<sup>1)</sup> Glas- und Porzellengeräthe sind zu vermeiden, da diese selbst meist Mangan enthalten.

darf man hoffen, nach dem Lösen der Schmelze in Wasser und Zusetzen von etwas Salpetersäure die Flüssigkeit violettrothe Farbe annehmen zu sehen (Uebersängensäure). Kocht man einen Theil der Asche mit Salpetersäure und setzt dann Bleisuperoxyd hinzu, so wird, wenn durch Kochen das aus den Chloriden frei gewordene Chlor ausgetrieben worden, ein Ueberschuss des Bleisuperoxydes Uebersängensäure bilden, welche an der schön rothvioletten Farbe, die sie der überstehenden Flüssigkeit ertheilt, leicht erkennbar wird. Auch die aus Schwefelmangan mit Salpeter- oder Schwefelsäure dargestellte Lösung giebt beim Kochen mit überschüssiger Salpetersäure und Bleisuperoxyd obige Reaction.

§. 491. Von sonstigen wichtigen Reactionen der Mangan(oxydul)lösungen will ich noch folgende hervorheben:

1) Alkalien fällen weisses Oxydulhydrat, an der Luft schnell braun werdend. Ammoniak fällt unvollständig und bei Gegenwart von viel Chlorammonium anfangs gar nicht.

2) Kohlensäure Alkalien fällen weisses basisch kohlensaures Manganoxydul. Kohlensaurer Baryt fällt nicht.

3) Gelbes Blutlaugensalz fällt weissen Niederschlag,

4) Rothtes Blutlaugensalz braunen Niederschlag.

5) Unterehlorigsäure Salze und Chlor geben bei Gegenwart von Alkalien fast schwarz gefärbtes Mangansuperoxyd.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird durch Mangan amethystfarben.

Die Salze des Manganoxyduls sind farblos oder blassröthlich, falls nicht die Säure eine andere Färbung bedingt. Man hat in der Medicin hie und da das schwefelsaure Salz und das Chlorür benutzt.

§. 492. Das Manganoxyd ist eine sehr schwache Salzbasis und seine Salze werden leicht reducirt. Es wird durch Kali aus seinen Lösungen braun gefällt. Die Lösungen der Salze sind meist deutlich roth gefärbt.

Das Mangansuperoxyd ist schwarz, es löst sich nicht in Wasser; in verdünnter warmer Salzsäure löst es sich unter Entwicklung von Chlor. in concentrirter warmer Schwefelsäure unter Abscheidung von Sauerstoff.

Es ist mehr wie fraglich, ob die Vergiftung in Glasgow, von welcher bei Christison (a. a. O.) die Rede ist, wirklich durch diesen Stoff veranlasst worden. A priori ist zu erwarten, dass diese schwer lösliche Verbindung im Körper keinerlei Veränderung erfahre und keinerlei Störungen veranlasse.

Die Uebersängensäure und ihre Salze sind durch die intensive violettrothe Färbung ihrer Lösungen und durch den Umstand ausgezeichnet, dass sie bei Gegenwart freier Säuren durch reducirende Agentien sehr leicht entfärbt (weil zu Oxydulsalz umgewandelt) werden. Durch organische Substanzen werden sie bei Abwesenheit von Mineralsäure oft zunächst grün, weil sie vorübergehend zu mangan-

saurem Salz werden. Später tritt oft brauner Niederschlag von Hydroxydhydrat ein.

Bei einer Vergiftung mit Uebermangansäure würde man wohl kaum hoffen dürfen, auch nur Spuren von dieser Säure unverändert aufzufinden. Es muss daher genügen, einen bedeutenden Mangan-gehalt chemisch nachgewiesen zu haben und es muss dieses Factum mit den Vergiftungssymptomen und dem Ergebniss der Section zusammengefasst werden. Bei der letzteren darf man erwarten, den Theil der Gewebe, welcher mit Hypermanganat in Berührung kam, braun gefärbt zu finden. Die Färbung erklärt sich aus dem Vorhandensein von Hydroxyd, welches durch Reduction entstanden. — Die wichtigste Verbindung der Uebermangansäure ist das Kalisalz.

§. 493. Ueber die quantitative Bestimmung des Mangans ist einzusehen Fresenius, Anleitung zur quant. Analyse.

Man kann bei Abwesenheit von Kobalt, Nickel und Zink die Bestimmung des Mangans in dem Filtrate vornehmen, aus welchem man bei Gegenwart überschüssigen Salmiaks das Eisenoxyd mittelst Ammoniak präcipitirte. Dieses Filtrat giebt auf Zusatz von Schwefelammonium den schon besprochenen Niederschlag von Schwefelmangan (Magnesia bleibt in Lösung). Die Vorsichtsmaassregeln, unter denen derselbe gesammelt werden muss, sind bereits früher angedeutet. Wird der Niederschlag, nachdem er genügend ausgewaschen worden, in Schwefelsäure gelöst und diese Lösung unter den beim Kadmium angegebenen Cautelen mit kohlensaurem Natron gefällt, das kohlensaure Manganoxydul gut ausgewaschen und geglüht, so hinterbleibt Manganoxyduloxyd. 100 Theile desselben enthalten 72,05 Theile Mangan.

### C h r o m.

§. 494. Von Verbindungen dieses Elements sind hier nur die Säuren und deren Salze beachtenswerth.<sup>1)</sup> In der Technik werden vorläufig vorzugsweise das neutrale und zweifach chromsaure Kali, der chromsaure Kalk und Baryt, das neutrale und basische chromsaure Bleioxyd (siehe Blei) und eine ammoniakalische Lösung von chromsaurem Kupferoxyd angewendet. Bleichromat ist als Farbe von Confituren beobachtet (Galippe). Vergl. auch §. 413.

§. 495. Ueber die Wirkung, die Art der Resorption der Chromsäure und ihrer Salze ist Folgendes bekannt. Im Ganzen steht

<sup>1)</sup> Vergiftungen mit Kaliumchromat sind in der Pharm. Zeitschr. f. Russland, Jahrg. 1, p. 156 u. Prager Viertelschr. f. Med. Bd. 81, p. 37 (1877), solche mit Bichromat in der Union pharm. Vol. 23, p. 21 (1882), im Corresp. d. Württemberg. Med. Ver. Bd. 50, p. 38 (1880), Ugeskrift vor Laeger. Jg. 1880, in The Lancet Jg. 1879. II. p. 464 und Med. Times. Jg. 1877. N. 1426, p. 447 beschrieben. — Vergl. übrigens auch Husemann's Toxicologie, in der von acht anderen Fällen die Rede ist. Vergiftung mit Chromsäurelösung v. Wardner im Med. and surg. Report. T. 20, p. 362.

bei der grossen Neigung der Chromsäure, sich zu desoxydiren, wie bei der Uebermangansäure eine bedeutende Oxydationswirkung zu erwarten, die sich denn auch durch die Entzündungserscheinungen, die im Verlaufe des Darmkanales auftreten, beweisen lässt. Das saure Kalisalz wirkt minder energisch als die freie Säure. Im Baryt- und Bleisalz combinirt sich die Wirkung der Säure mit derjenigen der Basis. Das weniger heftig wirkende neutrale chromsaure Kali ist als Brechmittel angewendet. Chromsäure hat man hie und da als Aetz- und Desinfectionsmittel benutzt, doch hat man Medicinalvergiftungen, welche auf rasche Resorption von der Wundfläche aus hindeuten, beobachtet (v. Mosetig). Ueber die Zufälle, welchen Arbeiter bei der Fabrikation der Chromate ausgesetzt sind, vergl. Delpech und Hillaire (Annal. d'Hyg. publ. Ser. 2, 1876, Nr. 91 p. 1, Nr. 92 p. 193), ferner Hillairet und Laborde in Progr. méd. 5. Ann. p. 386 u. 387.

Bei einer versuchten Vergiftung mit chromsauren Verbindungen wird meistens die rothe oder gelbe Farbe derselben das Gelingen des Verbrechens hindern. Dieselbe wird auch als Anhaltspunkt für die chemische Untersuchung dienen können, wenn Objecte, denen sie in obiger Absicht beigemischt sind, oder Erbrochenes, in denen sie angewandt, vorgelegt werden. Haben solche Verbindungen bei längerem Aufbewahren der verdächtigen Substanz bereits eine Zersetzung erfahren, so dürfte sich diese durch die grüne Farbe der entstandenen Chromoxydcombinationen zu erkennen geben. Ob es immer gelingen wird, bei wirklicher Vergiftung in Magen und Darm noch Chromsäure als solche aufzufinden, ist zweifelhaft, jedenfalls wird man das Reductionsproduct derselben, Chromoxyd, beobachten. Häufig ist bei Vergiftung mit Chromaten Albuminurie und Nierenentzündung beobachtet.<sup>1)</sup> Jaillard hat eine partielle Abscheidung der Chromsäure durch den Harn gesehen, Kieser nach Vergiftung mit Bichromat relativ am meisten Chrom im Magen, Darm und den Nieren gefunden. Nach Subcutananwendung scheint Chromsäure durch die Darmschleimhaut secernirt zu werden. Im normalen Zustande des Thierkörpers findet sich in ihm keine Chromverbindung.

§. 496. Die Verbindungen des Chroms, um die es sich hier nur handeln kann, werden bei Behandlung des zu untersuchenden Objectes mit chlorsaurem Kali und Salzsäure in Chromchlorid, d. h. die dem Oxyde entsprechende Chlorverbindung, umgewandelt. Letztere ertheilt unter den hiebei obwaltenden Umständen der Flüssigkeit eine grüne Farbe. Verbindungen, wie das in der Malerei (namentlich Glas- und Porzellanmalerei) angewendete geglähte Chromoxyd, welches

<sup>1)</sup> Vergl. Gergens im Arch. f. exper. Pathol. und Pharm. Bd. 6, p. 148, Weigert im Arch. f. pathol. Anatomie, Bd. 72, p. 254, Ebstein im Deutschen Arch. f. klin. Med., Bd. 28, p. 144, Bruck Ungar. Ztschr. f. Heilkunde, Jg. 1877 und Mezosi ibid., ferner Pander „Beitr. zur Chromwirkung“. Diss. Dorpat 1887 (hier auch über Wirkungen der Chromoxydverbindungen).

ganz unwirksam ist, werden durch Salzsäure etc. nicht gelöst. Gerade um sie von Anfang an auszuschneiden, ist es rätlich, die eben bezeichnete Zerstörungsmethode anzuwenden. Beim Verpuffen mit salpetersauren Alkalien würde jenes Chromoxyd in lösliches, gelbes chromsaures Salz, und beim Einäschern fraglicher Objecte würden die chromsauren Verbindungen und meist auch die Salze des Chromoxydes in unlösliches Chromoxyd übergehen.

§. 497. Die Chromchlorid enthaltende Flüssigkeit giebt, so lange sie freie Mineralsäuren oder auch nur freie Essigsäure enthält, mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag. Hiedurch ist einer Verwechslung mit den Gruppen des Arsens, Kupfers und Zinks vorgebeugt. Aus alkalischer Lösung fällt Schwefelammonium graublaues Oxydhydrat. Letzteres ist in kalter Kali- und Natronlauge zu grüner oder rötlicher Flüssigkeit (auch in Aetzammoniakflüssigkeit wenigstens partiell zu rötlicher Flüssigkeit) löslich (Unterschied von Eisen und Mangan etc.). Solche Lösungen scheiden beim Erhitzen mehr oder minder vollständig das Chromoxydhydrat wieder ab. Wird der durch Schwefelammonium hervorgerufene Niederschlag in Schwefel- und Salpetersäure gelöst, so erhält man grüne Lösungen, welche nach längerem Aufbewahren oft bläulichroth werden, indem die grüne amorphe Modification des Salzes in die violette krystallinische übergeht.

§. 498. Die Lösungen des Chromoxydes geben:

1) Mit Alkalien und kohlen-sauren Alkalien grau-grüne Niederschläge von Oxydhydrat resp. basischem kohlen-saurem Salz, im Ueberschusse von Alkali löslich, aus der Lösung durch Kochen fällbar. Weinsäure verhindert obige Fällung. Ammoniak fällt ebenfalls und löst theilweise auf, letztere Lösung scheidet aber beim Erhitzen das Chromoxydhydrat wieder ab. Kohlensaurer Baryt fällt das Chromoxydhydrat vollständig.

2) Bleisuperoxyd, mit der alkalischen Lösung des Chromoxydes digerirt, färbt gelb, die klar abgegossene Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert lässt gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd fallen (Trennung von Eisen etc.). Der Rückstand von Chromoxydlösungen nach dem Verdunsten des Wassers mit chlorsaurem Kali oder Salpeter erhitzt, giebt ebenfalls gelbes chromsaures Salz.

Vor dem Löthrohre in der Borax- oder Phosphorsalzperle erhitzt, färben Chromoxydverbindungen diese schön dunkelgrün.

Gelingt es aus irgend einem Objecte der Untersuchung durch Digestion mit Wasser, verdünnten Alkalilösungen (auch chromsaures Blei ist, wie oben bemerkt, in diesen löslich) Chromsäure oder ihre Salze auszuziehen, so können diese folgendermaassen erkannt werden:

1) Mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt, werden sie reducirt zu grünem schwefelsaurem Chromoxyd; auch schweflige Säure und viele andere reducirende Stoffe wirken in ähnlicher Weise ein. Salzsäure reducirt, indem Chlor resp. etwas Chromchlorid entweicht. Mischt man den erst bezeichneten Auszug mit Schwefelwasserstoffwasser, so wird Schwefel abgeschieden und die gelbe Lösung wird

dabei grün. Schwefelammonium fällt braunes Superoxyd oder grünblaues Oxydhydrat und scheidet Schwefel ab.

2) Chromsäure und die löslichen Salze derselben werden in neutraler oder schwach saurer Lösung durch essigsaures Bleioxyd gelb gefällt. Der Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd ist in Kali löslich. Hat man durch Digestion mit Kalilauge ursprünglich chromsaures Bleioxyd in Lösung gebracht, so wird es aus dieser Lösung durch Neutralisiren derselben mit Essigsäure wieder abgeschieden. Aus neutralen Lösungen fällt auch Chlorbaryum hellgelben chromsauren Baryt, salpetersaures Silberoxyd rotbraunes chromsaures Silberoxyd, das in Salpetersäure und auch in Ammoniakflüssigkeit löslich ist. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt dunkelrothen, salpetersaures Quecksilberoxyd heller rothen Niederschlag, beide in Salpetersäure löslich.

3) Wasserstoffsuperoxyd färbt vorübergehend blau, die blaue Substanz kann durch Schütteln mit Aether in diesen übergeführt werden. Die Reaction gelingt auch, wenn man die Chromsäurelösung mit ätherischer Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt.

§. 499. Die Chromsäure krystallisirt in schön rothen Nadeln, welche hygroskopisch, in Wasser sehr leicht löslich sind. Ihre Salze sind gelb, roth oder orange, häufig die neutralen Salze gelb, die sauren orange gefärbt.

Das neutrale Kalisalz krystallisirt rhombisch, isomorph dem schwefelsauren Kali. Es ist citronengelb, wird beim Erhitzen roth, beim Erkalten wieder gelb. In etwa 2 Theilen kalten Wassers, leichter in heissem, ist es löslich. Auf Zusatz von Säuren wird seine gelbe Lösung orange. Das zweifach saure Kalisalz krystallisirt in wasserfreien, orangefarbenen, triklinischen Tafeln, es ist in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz (in 9—10 Theilen kalten Wassers). Die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Basen gelb (neutrales Salz).

Neutrales chromsaures Bleioxyd (Chromgelb) ist schön gelb gefärbt, in Wasser unlöslich, beim Kochen mit Kalilauge, wie gesagt, löslich. Beim Erhitzen für sich schmilzt es und erstarrt beim Erkalten als braune, strahlig krystallinische Masse. Mit Alkohol und Salzsäure gekocht, entsteht grüne Lösung von Chromchlorid und weisser krystallinischer Niederschlag von Chlorblei.

Das im Handel vorhandene Salz enthält oft schwefelsaures Bleioxyd.

Ein basisches Salz von rother Farbe wird als Chromroth, ein anderes, orange gefärbtes unter dem Namen Chromorange als Malerfarbe benutzt. Beide sind in Wasser unlöslich, in Kalilauge löslich. Unter dem Mikroskope zeigen sie sich krystallinisch. Ihre Reaction gegen Alkohol und Salzsäure entspricht der des Chromgelbs. Chromgelb mit Berlinerblau gemengt wird mitunter als Chromgrün oder grünes Ultramarin verkauft.

Will man eine Butter darauf prüfen, ob sie etwa mit Chromgelb gefärbt worden, so hat man sich zu erinnern, dass bei Behandlung mit Aether die letztbezeichnete Farbe ungelöst bleibt.

Als Corpus delicti wäre wo möglich eine Probe des Bleiniederschlags der Chromsäure und ein Theil des Chromoxydes einzureichen.

§. 500. Ueber die quantitative Bestimmung des Chroms vergl. Fresenius, Anleitung zur quant. Analyse.

Dieselbe kann geschehen, indem man Chromoxydhydrat durch Ammoniak aus seinen nicht zu concentrirten und auf 100° C. er-

hitzten Lösungen fällt. Die Flüssigkeit wird so lange auf der angegebenen Temperatur erhalten, bis sie farblos geworden. Der Niederschlag wird anfangs durch Decantiren, später auf dem Filter von anhängenden Stoffen befreit, getrocknet und stark gegläht. 100 Theile des hinterbleibenden Rückstandes von wasserfreiem Chromoxyd enthalten 68,62% Chrom.

§. 501. Uranverbindungen haben bisher nicht zu Vergiftungen gedient. Einzelne derselben werden in der Technik (Glasfabrikation, Photographie) benutzt. Leconte hat einige Versuche mit dem Chlorür und dem salpetersauren Uranoxyde an Thieren angestellt, nach denen namentlich das letztere als irritirendes Gift bezeichnet werden kann.<sup>1)</sup>

Von den Verbindungen des Urans sind die oxydulhaltigen sehr unbeständig, zur Oxydation geneigt; die oxydischen Verbindungen sind meist gelb oder grünlich gefärbt; oft fluoresciren sie grünlich. Die in Wasser löslichen (Nitrat, Chlorid, Acetat) geben mit Kali- und Natronhydrat, auch mit den kohlsauren Salzen dieser Basen gelbe Niederschläge. Auch kohlsaurer Baryt und kohlsaures Bleioxyd fallen gelb. Kohlsaures Ammoniak fällt und löst, im Ueberschusse zugesetzt, wieder. Die Lösung scheidet beim Erhitzen gelben Niederschlag ab. Durch das Verhalten gegen kohlsaures Ammoniak wird Trennung vom Eisenoxyde möglich. Oxalsäure und phosphorsaures Natron fallen gelbe Niederschläge, Kaliumeiscyannür rothbraunen, Galläpfelauszug dunkelbraunen, Rhodankalium keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff desoxydirt die Oxydlösungen zu grünem Oxydul, bewirkt aber keinen Niederschlag. Schwefelammonium fällt anfangs chocoladebraunes Oxysulfuret, das aber bald schwarz wird.<sup>2)</sup>

Der Phosphorsalz- und Boraxperle wird durch Uranoxyd grüne Farbe und Fluorescenz ertheilt.

### A l u m i n i u m.

§. 502. Auch Aluminiumpräparate haben bisher selten zu Vergiftungen mit tödtlichem Ausgange Veranlassung gegeben, trotzdem einzelne derselben, z. B. schwefelsaure Thonerde und die Doppelverbindungen derselben (namentlich Kali- und Ammoniakalum), ebenso die essigsäure Thonerde und das Aluminiumchlorid häufig in der Technik angewendet werden. Der stark zusammenziehende Geschmack, den die löslichen Verbindungen, um die es sich hier vorzugsweise handelt, besitzen, der Umstand, dass bei innerlicher Anwendung grösserer Mengen von löslichen Thonerdeverbindungen meist bald Erbrechen eintritt und dass erst verhältnissmässig grosse Mengen bedeutendere Störungen im Organismus veranlassen, geben für obige Thatsache genügende Erklärung.

<sup>1)</sup> Gazette médic. Jahrg. 1854.

<sup>2)</sup> Vergl. Remelé im Chem. Centrbl., Jahrg. 11, No. 39 u. 40.

§. 503. Die Wirkung<sup>1)</sup> der löslichen Thonerdeverbindungen scheint z. Th. auf ihrer Verwandtschaft zu den Albuminaten zu beruhen, mit denen sie sich zu in Wasser unlöslichen, im Ueberschusse von Eiweiss und Thonerdesalz aber löslichen Verbindungen combiniren. Die Entzündungserscheinungen, die Thonerdesalze im Magen hervorrufen können, scheinen sich bis zur Gastroenteritis steigern zu können. Längerer Gebrauch kleiner Mengen jener Verbindungen verursacht schliesslich chronischen Darmkatarrh. Hydratische und wasserfreie Thonerde und die unlöslichen Salze derselben scheinen, ohne nachtheilige Wirkung, auch in grossen Mengen ertragen zu werden.

§. 504. Bei Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Gemenge von Thonerdeverbindungen und organischen Stoffen erhält man das Aluminium als Chlorid in Lösung. Die ganz unwirksame geglühte Thonerde und die Silicate derselben würden bei dieser Gelegenheit nicht oder nur theilweise in Lösung gelangen.

§. 505. Die Lösung wird durch Schwefelwasserstoff, falls freie unorganische oder organische Säuren zugegen sind, nicht verändert. Aus der durch Ammoniak neutral gemachten Flüssigkeit fällt Schwefelammonium weisses Thonerdehydrat, welches letztere in Kalilauge löslich ist und durch diese von beigemengtem Mangan- und Eisensulfuret getrennt werden kann. Auch in verdünnter Schwefelsäure, in Salz- und Salpetersäure ist dies Thonerdehydrat löslich, in Ammoniak unlöslich.

§. 506. Der Zerstörung mit chlorsaurem Kali etc. dürfte beim Aufsuchen der Thonerde die Methode durch Einäschern vorzuziehen sein, wenn nicht sehr grosse Mengen von Salmiak zugegen sind (es würde dann Chloraluminium entweichen). Man findet hier die Thonerde in der Asche und kann sie aus derselben durch längeres Kochen mit Salzsäure ausziehen. Die so gewonnene Lösung wird, um die mitaufgenommene Kieselerde unlöslich zu machen, zunächst wieder zur Trockne gebracht, geglüht, der Glührückstand wieder mit Salzsäure ausgezogen. Aus der Lösung in Salzsäure wird nach Zusatz von Chlorammonium die Thonerde in der beim Eisen beschriebenen Weise mittelst Ammoniak gefällt. Die Trennung von zugleich präcipitirtem Eisenoxyd wird durch Glühen mit kohlen-saurem Natron, wie dies ebenfalls bereits beim Eisen (§. 487) besprochen worden, ausgeführt. Die durch Auskochen der mit Soda gewonnenen Schmelze dargestellte Flüssigkeit enthält alle Thonerde als lösliches Thonerdenatron. Ist Phosphorsäure vorhanden, so geht auch diese in Lösung, beeinträchtigt aber die folgenden Reactionen nicht. Die Lösung der Schmelze muss beim Neutralisiren mit Salzsäure weisses Thonerdehydrat (eventuell phosphorsäurehaltig) fallen lassen, welches bei Ueberschuss der Salzsäure leicht gelöst wird. Diese Lösung, sowie die oben durch Lösen des Thonerdehydrates in Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure dargestellten Solutionen müssen folgende Reactionen zeigen:

<sup>1)</sup> Vergl. Siem „Ueber die Wirk. des Aluminiums und Berylliums“. Diss. Dorpat 1886.

1) Mit Alkalien erfolgen weisse Niederschläge, die im Ueberschusse leicht löslich sind (Unterschied von Eisenoxyd) Beim Kochen der Alkalilösungen mit überschüssigem Chlorammonium entsteht weisser Niederschlag von Thonerdehydrat (Unterschied von Zink).

2) Ammoniak, kohlen-saures Ammoniak, Schwefelammonium und kohlen-saure Alkalien fällen weisses Thonerdehydrat<sup>1)</sup>, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich, in Kalilauge aber löslich ist. Der Niederschlag von Thonerdehydrat entlässt, getrocknet und gegläht, sein Wasser; die erhaltene wasserfreie Thonerde wird, mit einer Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und dann vor dem Löthrohre erhitzt, schön blau. Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak.

3) Eine neutrale Lösung der Thonerde giebt mit Cochenille-tinctur<sup>2)</sup> eine schön carminrothe Flüssigkeit, die ihre Farbe auf Zusatz von Essigsäure nicht verliert, mit verdünnter Salz- oder Schwefel-säure aber in Orange übergeht.

§. 507. Wie mit Kupfervitriol, so wird auch mitunter das aus schlechten Mehlsorten fabricirte Brod mit einem Zusatz von Alaun bereitet, um dadurch ein besseres Aussehen zu erzielen. Wenn ein geringer Zusatz dieser Art auch vielleicht kaum als schädlich bezeichnet werden dürfte, so handelt es sich hier, insofern man einer als Nahrungsmittel dienenden Substanz schlechterer Qualität das Ansehen einer besseren ertheilen will, um eine Fälschung, die vom sanitätspolizeilichen Standpunkte aus nicht geduldet werden kann. In der Asche eines solchen Brodes muss sich natürlich Thonerde nach den eben besprochenen Methoden nachweisen lassen. Eine andere Methode, die Hadow (a. a. O.) aufgestellt hat, um ein solches Brod zu untersuchen, besteht darin, dass man eine Probe des verdüchtigten Brodes 12 Stunden lang in verdünnter wässriger Abkochung von Campecheholz unter Zutritt von Luft schwimmen lässt. Es soll dann das alauhaltige Brod eine Purpurfarbe angenommen haben, das alau-freie nur oberflächlich orangeroth werden. 5,7 Grains auf 1 Pfund Brod will Hadow so erkannt haben.

Horsley hat eine modificirte Anwendung dieses Verfahrens in Vorschlag gebracht. Er bringt das Brod in eine Mischung von Wasser, 2 CC. einer conc. Lösung von Ammoniumcarbonat und ca. 2 CC. einer Tinctur aus 8 Grm. Campecheholz und 150 Grm. Holz- oder Wein-geist. Nach 5 Minuten langem Verweilen legt man das Brod auf eine Platte zum Trocknen. Alauhaltiges Brod nimmt dann immerhalb einiger Stunden blaue Farbe an, ebenso eisenhaltiges (kupfer-

<sup>1)</sup> Vergl. hierüber Luckow's Angaben im Journal f. prakt. Chem., Bd. 90, p. 411. Im Auszuge in Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jahrg. 3, p. 366.

<sup>2)</sup> 3 Grm. gepulverte Cochenille auf 250 CC. einer Mischung von 3—4 Vol. destillirten Wassers und 1 Vol. Alkohol. Vergl. über die Reaction Luckow's Angabe im Journ. f. prakt. Chem., Bd. 84, p. 424, und namentlich ebendort Bd. 90, p. 399 (Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 1, p. 386, und Jg. 3, p. 362). Siehe auch Rimmington im Pharm. Journ. and Trans., Vol. 9, N. 420, p. 41 und Welborn ib. N. 428, p. 181.

haltiges grüne). Einige Tropfen Essigsäure lassen die blaue Färbung des eisenhaltigen Brodes in schmutzig weiss, die des alauhaltigen in rosenroth bis röthlichgelb übergehen. Auch ein mit verdünnter Essigsäure bereiteter Auszug (einstündiges Digeriren) giebt, nachdem Ammoniumcarbonat zugesetzt worden, mit der Campechectinctur blaue Färbung, während in derselben das Eisen durch Schwefelnatrium dargethan werden kann.<sup>1)</sup>

Auch zum Klären des Weines wird mitunter der Alaun missbraucht. Um zu untersuchen, ob einer Weinsorte von diesem Salze zugesetzt worden, wird eine Probe derselben verdunstet, der Rückstand eingeäschert und die Asche mit Salz- oder Salpetersäure extrahirt. Man filtrirt, kocht mit überschüssiger Kalilauge, filtrirt nochmals und versetzt das Filtrat mit Chlorammonium, wodurch Thonerdehydrat gefällt wird. Romei und Sestini haben so noch  $\frac{1}{1000}$  und weniger dargethan.

§. 508. Bekanntlich ist Thonerde bisher nicht als normaler Bestandtheil des thierischen Körpers constatirt worden. Auch in den meisten Nahrungsmitteln, die der Mensch dem Pflanzenreiche entnimmt, hat man nur Spuren derselben entdeckt. Nur in einzelnen Lycopodien (complanatum) und auch in einigen essbaren Pilzen hat man mehr Thonerde mit Sicherheit nachgewiesen. Dieser Umstand giebt uns ein Recht, dort, wo sich bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung bedeutendere Mengen der Thonerde finden, auf diese unser Augenmerk zu concentriren. Allerdings bleiben der Zufälligkeiten, unter denen in ganz unschuldiger Absicht Aluminiumverbindungen in den Organismus gelangen, viele. Das Kind, welches thonhaltige Erde isst, nimmt damit reichlich unschädliche Aluminiumverbindungen in sich auf. Die rothe Cochenillefarbe der Conditoren enthält ebenfalls Thonerde. Auch hier kommt es wieder besonders darauf an, in welcher Form dies Aluminium zugeführt worden. Die Vorversuche würden uns schon genügend Anhaltspunkte für die Ansicht verschaffen können, ob dieses in unlöslicher und unschädlicher Form in den Körper gelangte. Sollten sie uns aber die Gewissheit geben, dass das Aluminium in löslicher Form in den Körper gelangte, sollte die Section Facta geliefert haben, aus denen auf eine grössere Affection der Schleimhäute des Tractus intestinalis geschlossen werden kann, so würden wir allerdings Veranlassung haben, die Aufmerksamkeit der ärztlichen und richterlichen Behörde auf die gefundene Thonerde zu lenken. In diesem Falle wird auch wiederum eine quantitative Bestimmung am Platze sein.

§. 509. Dieselbe macht keine besonderen Schwierigkeiten. Wie das Eisenoxyd, so kann auch die Thonerde aus den kochenden mit Chlorammonium versetzten Lösungen mittelst Ammoniak gefällt werden (§. 487). Ein Ueberschuss des letzteren muss möglichst auf das

<sup>1)</sup> Arch. f. Pharm., Bd. 3 (3 R.), p. 33 (1873). Vergl. auch Buchner's Bemerkungen im N. Repert. f. Pharm., Bd. 21, p. 183 (1872).

Minimum beschränkt werden. Die Einzelheiten der Ausführung sind dieselben wie beim Eisenoxyde. Ist letzteres gemeinschaftlich mit der Thonerde vorhanden, so ist der Weg, wie beide zu trennen sind, ebenfalls bereits (l. c.) angedeutet. Vortheilhaft ist es in diesem Falle zunächst durch Wägen die Summe der vorhandenen Thonerde und des Eisenoxydes zu bestimmen, dann durch die zweite Wägung das Quantum des Eisenoxydes festzustellen und die Thonerde aus der Differenz beider Wägungen zu berechnen. — Ist zugleich Phosphorsäure zugegen, so wird diese durch die vorher besprochene Schmelzmethode mit Soda zugleich mit der Thonerde vom Eisenoxyd getrennt. In letzterem Falle wird natürlich die berechnete Menge der Thonerde zu hoch sein. Man muss dann in der Thonerde- und phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit auch noch Phosphorsäure bestimmen. Ist Phosphorsäure relativ reichlich, Thonerde in nicht grösserer Menge als etwa dem 20fachen der vorhandenen Phosphorsäure zugegen, so versetzt man die Natronlösung der Thonerde und Phosphorsäure mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, setzt eine ziemliche Menge Weinsäurelösung hinzu und dann Ammoniak bis zur alkalischen Reaction. Die Flüssigkeit muss klar bleiben, aber auf Zusatz von Magnesiainmixtur allmählig einen Niederschlag von nicht ganz reiner phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia geben. Letzterer wird nach 24 Stunden abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser (1 Theil Liq. Ammonii caust. und 20 Theilen Wasser) ausgewaschen, wieder in etwas Salzsäure gelöst, mit 2—3 Tropfen Weinsäurelösung versetzt und mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Nach 10 bis 12 Stunden filtrirt, mit Ammoniakwasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht, giebt dieser Niederschlag pyrophosphorsaure Magnesia mit 63,96% Phosphorsäure.

Zieht man das Quantum der so gefundenen Phosphorsäure und des Eisenoxydes von der früher festgestellten Summe von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure ab, so bleibt als Rest die Menge der vorhandenen Thonerde. Uebrigens steht Nichts im Wege, dort, wo man die Thonerde direkt bestimmen will, das erste Filtrat von der phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia mit Soda und Salpeter einzudampfen, den Rückstand zu glühen, in Salzsäure zu lösen und aus der Lösung nach Zusatz von Chlorammonium, wie oben beschrieben, die Thonerde mittelst Ammoniak zu fällen.

Sind sehr geringe Mengen von Phosphorsäure vorhanden, dann ist es besser, die obige Natronlösung (in der aber keine Kieselsäure sein darf) mit Salpetersäure stark anzusäuern, mit einer sauren Lösung von molybdänsaurem Ammoniak (auf 1 Theil Phosphorsäure etwa 40 Theile Molybdänsäure<sup>1)</sup>) zu versetzen, 12—14 Stunden bei 40° C. stehen zu lassen, dann den gebildeten Niederschlag abzufiltriren (das Filtrat

<sup>1)</sup> Die Lösung wird folgendermaassen dargestellt: Molybdänsaures Ammoniak, wie es im Handel vorhanden, wird in der nothwendigen Menge Wasser gelöst und dann mit so viel mässig concentrirter Salpetersäure versetzt, dass der ursprünglich entstehende Niederschlag wieder gelöst wird.

muss mit neuer Molybdänlösung versetzt und bei 40° noch eine Zeit lang digerirt werden, um sicher zu sein, dass die Fällung vollständig). Das gelbe phosphormolybdänsaure Ammoniak wird auf dem Filter mit möglichst kleiner Menge einer Mischung von 1 Theil Molybdänlösung und 1 Theil Wasser ausgewaschen, später in Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung, nachdem ein Theil des Ammoniaks (aber nicht Alles) mit Salzsäure neutralisirt worden, durch Zusatz von Magnesiamixtur als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt (siehe oben).

§. 510. Der Alaun krystallisirt in farblos durchsichtigen Krystallen des regulären Systems mit 24 Mol. Krystallwasser. Er ist in 7—8 Theilen kalten (20°) und bedeutend weniger kochenden Wassers löslich. Die Lösungen schmecken süßlich zusammenziehend, sie reagiren sauer. Schon unter 100° giebt Alaun einen Theil des Krystallwassers ab, bei 300° wird er wasserfrei und unlöslich. Ein theilweise vom Krystallwasser befreiter Alaun wird als „Alumen ustum“ benutzt; derselbe ist weiss, sehr poröse.

Alaun ist ein Bestandtheil des „Cuprum aluminatum“ (Lapis divinus), das aus Kupfervitriol, Alaun, Salpeter und Camphor zusammengeschnolzen wird.

Der Ammoniakalaun (Alumen ammoniacale) theilt fast alle Eigenschaften des Kalialauns und wird demselben auch in der Praxis oft substituirt. Er entlässt bei starkem Erhitzen schwefelsaures Ammoniak und entwickelt, mit Kalilauge oder Aetzkalk erhitzt, Ammoniakgas.

Die essigsäure Thonerde wird nur in Lösungen angewendet. Dieselben sind farblos, schmecken stark abstringirend und zersetzen sich beim Erhitzen, namentlich leicht, wenn sie verdünnt sind, indem Thonerdehydrat abgeschieden, Essigsäure frei wird.

§. 511. Sollte in einer exhumirten Leiche viel Thonerde nachgewiesen werden, so hätte man die Frage aufzuwerfen, ob nicht essigsäure Thonerde angewendet worden, um die Fäulniss derselben zu verlangsamen. Als Corpus delicti könnte man bei einer Vergiftung mit Aluminiumverbindungen eine Probe der gewonnenen Thonerde vorlegen.

### T h a l l i u m .

§. 512. Ueber die giftigen Wirkungen der Thalliumverbindungen widersprachen sich früher die in der Literatur vorliegenden Angaben. Marmé<sup>1)</sup> hat die Giftigkeit derselben ausser jeden Zweifel gestellt. Repräsentanten der verschiedensten Thierklassen, auch Pflanzen sah er unter Einfluss kleiner Dosen der Thalliumverbindungen zu Grunde gehen. In Form der leichter löslichen Salze wirkten bei Kaninchen 0,04—0,06 Grm. subcutan und in die Venen injicirt und 0,5 Grm. vom Magen aus tödtlich, bei Hunden resp. 0,15 Grm. und 0,5—1,0 Grm. Aeusserliche Application bewirkt keine Störungen: Gewöhnung des Organismus findet nicht statt, sondern das Gift gehört zu den cumulativen. Die Wirkungen treten nicht so schnell als bei den Quecksilberpräparaten ein, sie sind theils örtliche (Röthung und Schwellung der Magen- und Darmschleimhaut, auch Blutaustretungen und vermehrte Schleimabsonderung), theils entferntere

<sup>1)</sup> „Göttinger gelehrte Nachrichten, 1867, Aug. 14, No. 20“.

(Blutungen in den Lungen, Hämorrhagien auf dem Herzen etc.). Auf die Herzthätigkeit wirkten Verbindungen des Thalliums nicht so energisch wie die des Kaliums. Eiweiss und Blutfarbstoffe, auch Fette scheinen durch Thalliumsalze nicht verändert zu werden. Nach der Einführung der letzteren in den Körper werden sie ziemlich schnell in allen Organen nachweisbar. Eliminirt werden sie grösstentheils durch den Harn, später auch durch die Faeces, in die das Thallium durch die Galle gelangen mag. In letzterer fand es sich schon 3 bis 5 Minuten nach subcutaner Injection, eben so schnell im Harn. Auch in der Milch, der Thränenflüssigkeit, im Schleime der Mundhöhle, der Trachea, des Magens (deshalb auch im Erbrochenen) und im Liquor Pericardii fand es sich sowohl nach subcutaner Anwendung, wie nach Einführung in den Magen. Die Abscheidung durch den Harn vollendet sich, wie nach dem Gesagten zu erwarten steht, nur langsam, oft erst nach drei Wochen.

§. 513. Den Nachweis des Thalliums, wo es nur in geringer Menge zu erwarten ist, besorgt Marmé so, dass er die salzsauren Auszüge der Körpertheile etc. (auch wohl die mit Salzsäure und chlor-saurem Kali zerstörte Masse) dem Einflusse der Electrolyse aussetzt. Die als Polenden dienenden Platindrähte (sowohl die Kathode wie die Anode nehmen von dem Metalle auf, häufig die letztere mehr als die erstere) bringt er in die Flamme und untersucht spektroskopisch. Aus 100 CC. Harn hat er so noch vom billionsten Theile eines Grm. Thalliumreaction erhalten. Es ist hier wieder ein Fall, in dem die Spektralanalyse in der That dem Gerichtschemiker sehr wichtige Dienste leisten kann. Hätte ich grössere Mengen zu erwarten, so würde ich als Polenden Platinplatten benutzen und von diesen später durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure das niedergeschlagene Thallium fortnehmen. Nach Beseitigung der überschüssigen Säure wird das wieder in Wasser gelöste Sulfat die charakteristischen Niederschläge mit Salzsäure (käsig weiss), Platinchlorid, Jodkalium (gelb), Kaliumchromat, Schwefelammonium (schwarzbraun) liefern. Der Niederschlag mit letzterem Reagens ist in Cyankaliumsolution unlöslich.

#### IV. Gifte, welche in der Regel im Wasserauszuge des Untersuchungsobjectes aufgesucht werden.

§. 514. Die in dieser letzten Gruppe zu besprechenden Gifte gehören entweder zu den Verbindungen der Leichtmetalle, oder zu den stärkeren Säuren und wir können, je nachdem das eine oder andere der Fall, sie in zwei Unterabtheilungen einreihen.

Der Grund, sie überhaupt zusammenzustellen, liegt auch hier in der Methode der Untersuchung und in dem Umstande, dass auch auf diese Gifte, wenn ich das Baryum ausnehme, kaum reagirt zu werden braucht, wenn nicht der Verlauf der Krankheit, die Autopsie oder die Vorproben Resultate geliefert haben, welche Anwesenheit einer hierher gehörigen Substanz vermuthen lassen.

## A. Gifte der alkalischen Erden und Alkalien.

**Allgemeine Bemerkungen.**

§. 515. Die Wirkungen der hierher gehörigen Gifte müssen auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Beim Baryum und Kalium können wir, wie bei den meisten bisher besprochenen Metallen, von einer giftigen Eigenschaft sprechen, welche dem Metalle als solchem zukommt und die sich überall erkennen lässt, wo lösliche Verbindungen desselben in grösserer Menge in's Blut kommen. Bei anderen hierher gehörigen Stoffen ist dem nicht so. Wenn sie giftig wirken, so ist die Ursache in den Verhältnissen zu suchen, die in ihnen obwalten. Wir haben hier namentlich auch mit Stoffen zu thun, bei denen die stark basischen Eigenthümlichkeiten eine ätzende Wirkung auf den Thierkörper bedingen (ätzende Alkalien, alkalische Erden und Carbonate der Alkalimetalle), oder die doch insofern, als sie Träger anderer giftiger Stoffe (Säuren) sein können, oder als sie im Körper chemische Zersetzungen erfahren, bei denen sie als Quelle schädlich wirkender Stoffe auftreten können (lösliche Sulfurete der hierher gehörigen Metalle), uns interessiren.

§. 516. Ueber die chemische Nachweisung dieser Gifte lassen sich wenig allgemeine Gesichtspunkte aufstellen. Für die Baryumverbindungen gelten im Ganzen noch die Regeln, die für die bisher besprochenen Gifte beobachtet worden. Es genügt in vielen Fällen, gezeigt zu haben, dass grössere Mengen einer löslichen Verbindung im Untersuchungsobjecte vorhanden. Eine Ermittlung der Form, in der das Gift vorliegt, ist zwar wünschenswerth, aber selten absolut nothwendig. Anders ist es z. B. schon für die ätzenden Alkalien etc. Sollte hier die Vergiftung wirklich chemisch festgestellt werden, so müsste das Gift als solches, nicht das Metall in einer anderen Verbindung, abgeschieden werden, weil eben eine ganze Menge von Verbindungen (auch löslichen) des betreffenden Metalles unschädlich sind. Damit, dass wir einmal grosse Mengen von Kochsalz, oder milch- und phosphorsaurem Natron im Darne eines Gestorbenen dargethan, haben wir nicht bewiesen, dass er an einer Vergiftung durch Aetznatron zu Grunde gegangen. Und selbst wenn die Vergiftungssymptome und die Section eine solche Todesursache bewiesen haben, bleibt obiger chemische Nachweis immer etwas fast Nebensächliches. Aehnlich ist es, wenn z. B. eine Vergiftung mit Schwefelalkalien ermittelt werden soll. Die metallische Grundlage dieser Verbindungen interessirt uns nicht mehr und minder als etwa die Säure, die in einem zur Vergiftung benutzten löslichen Kupfersalze vorhanden war. Die Hauptsache ist, dass wir den Schwefel nachweisen und darthun, dass er eben in dieser besondern Form der löslichen Sulfurete vorliegt. Das Metall berücksichtigen wir nur als Begleiter des eigentlich giftig wirkenden Stoffes.

Durch Schwefelwasserstoff wird keines der hierher gehörigen Metalle aus seinen Lösungen präcipitirt.

## B a r y u m.

§. 517. Von Baryumpräparaten, welche einmal zu einer Vergiftung dienen könnten, sind vorzugsweise das Chlorbaryum und der salpetersaure Baryt, beide in Wasser löslich, beachtenswerth. Auch der Aetzbaryt, und der kohlen saure Baryt, der ja bekanntlich trotz seiner Unlöslichkeit in Wasser als Rattengift gebraucht wird, sind hier zu nennen. Der schwefelsaure Baryt, der als Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Baryumpräparate und als das am häufigsten in der Natur gefundene Baryumsalz genannt werden muss, ist in Wasser und Säuren unlöslich und erfährt im Körper keine Resorption. Vergiftungen mit Barytsalzen sind häufiger vorgekommen.<sup>1)</sup>

§. 518. Ueber die Art, wie die Barytverbindungen im thierischen Körper wirken<sup>2)</sup>, wissen wir, dass kleine Mengen derselben ohne Nachtheil ertragen werden, während grössere Quantitäten Störungen hervorrufen, bei denen man häufig die Symptome eines Intestinalkatarrhs unterscheidet. Sehr grosse Dosen lassen den Tod mitunter schon nach 1—2 Stunden eintreten. Die Vergiftungserscheinungen sollen denen der Gastroenteritis toxica ähnlich sein, lassen aber auch eine Wirkung auf den Blutkreislauf erkennen. Die Section ergab in einigen Fällen Entzündung im Darne und Hyperämien des Hirns und der Hirnhäute. Bei der grossen Verwandtschaft, welche die Baryterde zur Schwefelsäure besitzt und der grossen Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Baryts, war es wahrscheinlich, dass ein Theil der Baryumsalze im Körper zu Sulfat umgewandelt werde. Onsum erklärte die Wirkung durch das Entstehen schwefelsauren Baryts im Blute und daraus folgenden Verstopfungen der Lungencapillaren.<sup>3)</sup> Er will bei seinen Versuchen stets Baryt in der Lunge, mitunter auch in der Leber gefunden haben. Cyon erhielt solche Resultate<sup>4)</sup> nicht und es ist auch nicht möglich, die inzwischen von Boehm und Mickwitz studirten Wirkungen des Baryums auf das Herz, die Arterien, den Vagus in dieser Weise chemisch zu erklären. Auch Neumann bringt Beweise gegen die Onsum'sche Ansicht bei.<sup>5)</sup> Er injicirte frisch gefälltes Baryumsulfat in die Jugularvene von Kaninchen, ohne dass diese starben. 14 Tage nach der Injection war das Blut frei von Baryum, letzteres aber in Leber, Milz, Nieren, Knochenmark, nicht in Muskeln, Nebennieren, Thymus, Gehirn abgelagert. Auch im Harn war es nicht nachweisbar. Baryumchlorid veranlasste (0,1—0,4 Grm. bei Kaninchen)

<sup>1)</sup> Hager's Centralhalle, Jahrg. 1868, No. 5 und Med. Press and Circ., Jg. 1869, Novemb., No. 25. Selbstmord mit Baryumcarbonat beschrieb Seidel in der Vierteljschr. f. ger. Med. N. F. Jg. 1877 u. 1880, Vergiftung durch Mehl, welchem Baryumcarbonat beigemischt war, Reincke ib. Jg. 1878. Siehe ferner Reinhardt im Arch. f. Pharm. Jg. 1874, p. 426 und Bary „Beitr. zur Baryumwirkung“. Diss. Dorpat 1888.

<sup>2)</sup> Siehe Boehm im Arch. f. exp. Pathol. u. Pharm., Jg. 1874, Bd. 3.

<sup>3)</sup> Virchow's Archiv, Bd. 28, p. 233.

<sup>4)</sup> Arch. f. Anat. u. Phys., Jg. 1866, p. 196.

<sup>5)</sup> Arch. f. d. ges. Physiol., Bd. 36, p. 576.

in den Knochen Baryumablagerungen; es wurde grossentheils durch die Faeces, aber auch durch den Harn aus dem Körper entfernt, was auch Bary bestätigt. Auch im Speichel war es aufzufinden (Neumann).

Schwefelsaurer Baryt wird, wie bemerkt, nicht resorbirt und kann nicht zu den Giften gerechnet werden. Findet man bei einer gerichtlich chemischen Untersuchung ihn allein und sind keine Symptome beobachtet, die für Baryumvergiftung sprechen, so kann das Resultat der chemischen Untersuchung nicht als Beweis der Vergiftung gebraucht werden.

Dass wir Aussicht haben, bei einer Vergiftung mit Barytverbindungen Proben derselben noch anderorts als im Dartractus aufzufinden, hat Tidy wahrscheinlich gemacht. Er fand bei Kaninchen, welche einer Chlorbaryumvergiftung schnell erlagen, auch in der Leber und im Harn Baryum. — In Leichen würde sich das Baryum noch sehr lange darthun lassen, doch müsste der Beweis geliefert werden, dass dasselbe nicht zufällig in dieselben gelangte (Baryt in manchen natürlichen Kalksteinen, in Ackererden, Mineralwässern etc.).

§. 519. Bei der chemischen Untersuchung auf Baryt ist ebenfalls die Verwandtschaft desselben zur Schwefelsäure ins Auge zu fassen. Haben wir z. B. organische Gemenge mit chloresaurem Kali und Salzsäure zerstört, so kann zunächst die im Objecte fertige oder in Form von Sulfaten vorhandene Schwefelsäure sich eines Theiles oder des ganzen vorhandenen Baryts bemächtigt haben und es wird oft kaum eine Spur des Barytsalzes in Lösung gelangen. Auch die aus Albuminaten u. s. w. entstandene Schwefelsäure könnte einen Theil des Baryts in den Niederschlag geführt haben. (Schwefelsaure Salze als Antidot bei Barytvergiftungen.) Der schwefelsaure Baryt würde in der Flüssigkeit als weisser Niederschlag gefunden werden, den man durch Filtration abtrennt. Nur derjenige Antheil des Baryts, der keine Schwefelsäure binden konnte, wird im Filtrate als Chlorbaryum vorhanden sein.

§. 520. Dieses letztere wird aus der Flüssigkeit weder durch Schwefelwasserstoff<sup>1)</sup> noch (nach Zusatz von Chlorammonium) durch Schwefelammonium gefällt. Schwefelsäure fällt den Baryt als weissen Niederschlag, der auch in verdünnter Salzsäure fast unlöslich ist. Möge man nun auf solche Weise den Baryt nachgewiesen haben oder nicht, immer bleibt es aus den vorher entwickelten Gründen wünschenswerth, den bei Behandlung mit chloresaurem Kali und Salzsäure unlöslich gebliebenen und abfiltrirten Theil weiter auf Baryt zu untersuchen.

Am besten ist es, den in dem Chlorgemische unlöslichen Theil, nachdem er abfiltrirt und ausgewaschen worden, zu trocknen und im Platinschälchen einzuäschern, die Asche mit ranchender Salpetersäure

<sup>1)</sup> Es ist hier besonders wünschenswerth, dass kein freies Chlor und keine Oxydationsstufe des Chlors in der Flüssigkeit sei, wenn Schwefelwasserstoff eingeleitet wird.

zu benetzen und noch einmal zu glühen. Der Rückstand wird dann mit der vierfachen Menge kohlensauren Natron-Kalis<sup>1)</sup> gemengt, das Gemisch stark geglüht, so dass der letztgenannte Gemengtheil schmilzt. Die erkaltete Masse giebt an Wasser schwefelsaures Alkali und den überschüssigen Antheil des kohlensauren Natron-Kalis ab. Der Baryt bleibt als kohlensaures Salz ungelöst zurück. Nachdem man das letztere auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen hat, löst man in verdünnter Salzsäure, verdunstet im Wasserbade bis zur Trockne und nimmt den Rückstand von Chlorbaryum (der in starkem Alkohol unlöslich sein muss) wieder in etwas destillirtem Wasser auf. Diese Lösung muss folgende Reactionen zeigen:

1) Ein Tropfen derselben, mit bedeutender Menge von Wasser versetzt, muss mit Schwefelsäure, auch mit schwefelsauren Salzen (namentlich mit Gypswasser und wässriger Lösung von schwefelsaurem Strontian) einen weissen, in verdünnter Salzsäure unlöslichen Niederschlag geben.

2) Kieselfluorwasserstoffsäure muss einen weissen krystallinischen Niederschlag liefern,

3) Kohlensaures Ammoniak weissen Niederschlag,

4) Saures chromsaures Kali gelben Niederschlag.

Chlorbaryum färbt die Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme schön grün und liefert das bekannte Baryumspectrum. Etwas trocknes Chlorbaryum auf eine Porzellanplatte gestreut, dann mit Alkohol übergossen und der Alkohol entzündet, färbt die Flamme grün.

Will man versuchen, ob im Untersuchungsobjecte noch lösliche Barytsalze vorhanden sind, so kann man dasselbe mit Wasser ausziehen (dialysiren), später auch, um den kohlensauren oder etwa im Objecte entstandenen phosphorsauren Baryt mit zu berücksichtigen, mit so viel verdünnter Salzsäure, dass gerade deutlich saure Reaction vorhanden. Der Auszug kann später mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, der entstehende weisse Niederschlag abfiltrirt und nachdem er ausgewaschen worden, wieder in Salzsäure gelöst werden. Der Rückstand der zur Trockne verdunsteten Salzsäurelösung müsste die oben beschriebenen Reactionen geben.

Vermuthete man eine Vergiftung mit Aetzbaryt und hätte man (nach beobachteter alkalischer Reaction) Grund anzunehmen, dass noch unzersetztes Gift im Untersuchungsobjecte vorhanden, so könnte man einen Extractionsversuch mit Alkohol machen. Derselbe müsste Aetzbaryt lösen, der Verdunstungsrückstand des Alkoholauszuges, in Wasser aufgenommen, müsste alkalisch reagieren und beim Einleiten von Kohlensäure einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Baryt geben, der, wie früher gesagt, weiter untersucht werden muss.

§. 521. Man kann als Corpus delicti ein Probchen Chlorbaryum und etwas schwefelsauren Baryt einreichen.

<sup>1)</sup> Gemisch aus 13 Theilen trockner reiner Pottasche und 10 Theilen entwässert reiner Soda.

§. 522. Bei der Untersuchung auf Baryt wäre eine Verwechslung mit Strontian möglich, von dessen Verbindungen man weiss, dass sie nicht so giftig wirken wie ersterer. Als Unterscheidungsmerkmale können folgende dienen:

1) Das schwefelsaure Salz des Strontiums ist etwas weniger schwer löslich als das des Baryums. In den concentrirten wässrigen Lösungen des ersteren bringt Chlorbaryum einen Niederschlag hervor. Gypswasser soll durch Strontiumsalze erst allmählig getrübt werden.

2) Kieselfluorwasserstoffsäure und saures chromsaures Kali bringen in Strontiumlösungen keinen Niederschlag hervor.

3) Chlorstrontium ist in Alkohol löslich, und diese Lösung verbrennt mit prachtvoll carmoisinrother Farbe. Chlorbaryum löst sich nicht. Ebenso färbt Chlorstrontium, in der Leuchtgas- oder Wasserstofflampe verflüchtigt, diese carmoisin und liefert dabei das bekannte Spectrum.

§. 523. Noch weniger ist eine Verwechslung des Baryts mit Kalk zu befürchten, da das schwefelsaure Salz dieser letzteren Erde weit leichter löslich ist als der schwefelsaure Baryt und da es namentlich von verdünnter warmer Salzsäure leicht aufgenommen wird. Eine solche concentrirte heisse Salzsäurelösung setzt beim Erkalten oft einen Theil des schwefelsauren Kalks in weissen Krystallen ab. In der über jenen Krystallen befindlichen Flüssigkeit bringt Chlorbaryum sofort reichlichen weissen Niederschlag hervor. Der schwefelsaure Kalk (und Strontian) wird beim (12stündigen) Macciren mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak in kohlen-sauren Kalk (resp. Strontian) umgewandelt, schwefelsaurer Baryt bleibt unverändert.<sup>1)</sup> Zur Unterscheidung von Baryt und Kalk können noch folgende Reactionen dienen:

1) Chlorcalcium löst sich in Alkohol leicht und färbt dessen Flamme orangeroth, ebenso die Wasserstoff- und reine Leuchtgasflamme (Bestätigung durch das Spectrum). Auch salpetersaurer Kalk ist in Alkohol löslich (salpetersaurer Baryt und Strontian nicht).

2) Kieselfluorwasserstoffsäure fällt Kalksalze nicht.

3) Schwefelsaurer Kalk ist in unterschwefligsaurem Natron löslich, schwefelsaurer Baryt nicht.<sup>2)</sup>

§. 524. Chlorbaryum krystallisirt in farblosen, tafelförmigen, zwei- und zweigliedrigen Krystallen, die erst bei 100° ihr Krystallwasser abgeben. Es ist bei 15° C. in etwas über 2 Theilen Wasser löslich. Die Lösung reagirt neutral. Auf Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure scheidet sie Krystalle von Chlorbaryum resp. Nitrat ab, die sich im Ueberschusse von Wasser wieder lösen.

Salpetersaurer Baryt krystallisirt ebenfalls in farblosen Krystallen des regulären Systems, die in etwa 12 Theilen kalten und 3—4 Theilen siedenden

<sup>1)</sup> Vergl. H. Rose in Poggendorff's Annalen. Bd. 95, p. 286, 299 u. 427.

<sup>2)</sup> Vergl. Diehl in Annal. für Chem. u. Pharm., Bd. 79, p. 30. — Das unterschwefligsaure Natron lässt sich auch, wie bereits früher gesagt, anwenden, um schwefelsaures Bleioxyd von schwefelsaurem Baryt zu trennen. Ersteres wird durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch Ammoniumtartrat gelöst, letzteres nicht.

Wassers löslich sind. Aus seiner (neutral reagirenden) Lösung wird er ebenfalls durch Salz- und Salpetersäure krystallinisch gefällt. Alkohol löst ihn nicht.

Kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt sind sehr schwer löslich in Wasser, ersterer löst sich aber in verdünnter Salz- und Salpetersäure, letzterer nicht. Kohlensaurer Baryt giebt beim Glühen seine Kohlensäure ab und wird zu Aetzbaryt, der in Wasser und Alkohol löslich ist. Die Lösung in Wasser giebt blättrige Krystalle (mit 8 Mol. Krystallwasser), die sich wieder in 20 Theilen (15° C.) kalten und 3 Theilen kochenden Wassers lösen, alkalisch reagiren, aus der Luft Kohlensäure absorbiren.

§. 525. Die quantitative Bestimmung des Baryums kann man bei Abwesenheit von Strontium in der salzsauren Lösung vornehmen, deren Darstellung wir vorher angegeben haben. Man verdünnt dieselbe mit Wasser, setzt etwas freie Salzsäure hinzu und dann verdünnte Schwefelsäure. Der gefällte schwefelsaure Baryt wird nach 12 stündigen Absetzen abfiltrirt und ausgewaschen. Kalk bleibt unter diesen Umständen, wenn er nicht in ungewöhnlich grosser Menge vorhanden war, in der Lösung. Um sicher zu sein, kann man den Niederschlag auf dem Filter mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron auswaschen. Der Niederschlag wird getrocknet, vom Filter abgekratzt, das Filter für sich verbrannt und seine Asche mit dem schwefelsauren Baryt geglüht. Hat man zu fürchten, dass eine kleine Menge des letzteren zu Schwefelbaryum reducirt wurde, so befeuchtet man den Glührückstand mit rauchender Salpetersäure und glüht noch einmal. 100 Theile schwefelsauren Baryts entsprechen 65,67 Theilen Baryt oder 58,8 Theilen Baryum. — Ueber Trennung von Strontium etc. vergl. Fresenius, Anleitung zur quant. Analyse.

#### Giftige Verbindungen der Alkalien und des Calciums.

§. 526. Die Alkaliverbindungen nehmen, wie schon oben angedeutet, unsere Aufmerksamkeit von verschiedenen Gesichtspunkten aus in Anspruch. Zunächst, weil sie uns in der gerichtlichen chemischen Analyse als Basis salzartiger Verbindungen aufstossen können, deren Säure durch giftige Wirkungen ausgezeichnet ist (arsen- und arsenigsaures Natron, zinnsaures Natron, chromsaures Kali u. a.). Sodann würden wir die Alkalimetalle darum zu berücksichtigen haben, weil einzelne Verbindungen derselben, in den Körper gebracht, durch ihre stark ätzende Eigenschaft höchst nachtheilige Veränderungen, ja den Tod herbeiführen können. Es ist in Hinblick hierauf an die sogenannten Alkalihydrate, an die milder wirkenden kohlensauren Salze der Alkalien, auch an die basisch kiesel-sauren Salze (Wasserglas) und Sulfurete (die aber auch als Quelle für Schwefelwasserstoff Beachtung verlangen) zu erinnern. (Auch der Aetzkalk, der bekanntlich hie und da mit Mehl gemischt als Rattengift benutzt wird, wäre zu nennen.) Endlich, und das gilt vorläufig namentlich von den Verbindungen des Kaliums, haben Versuche dargethan, dass ein übergrosses Quantum einzelner derselben

(Salpeter, chlorsaures Kali<sup>1)</sup>, in den Magen gebracht, giftig wirkt, dass aber namentlich schon verhältnissmässig kleine Quantitäten der Kalisalze dort, wo sie direct ins Blut injicirt werden, die allerbedenklichsten Zustände, ja den Tod in kürzester Zeit herbeiführen können<sup>2)</sup>, während das Natronsalz derselben Säure oft in recht beträchtlicher Menge auf letzterem Wege dem Körper zugeführt werden darf. (Ueber Natriumnitrit vergl. §. 562.)

Wir müssen zugestehen, dass, falls mit Ausnutzung dieser Erfahrungen ein Verbrechen versucht und später nachgewiesen werden sollte, vorläufig uns die Chemie im Stiche lassen dürfte.

§. 527. Bei Vergiftungen mit Salpeter, den man durch den Mund in den Körper gebracht hatte, hat man den Tod häufiger unter Erscheinungen der Gastroenteritis eintreten sehen. Doch ist uns von Chevallier ein Fall beschrieben worden, bei welchem unter zahlreichen Stuhlgängen der Tod schnell erfolgte, aber „keine Magenbeschwerden“ und keine Unregelmässigkeiten des Pulses beobachtet wurden.<sup>3)</sup> Sicher ist, dass in solchen Fällen häufiger ein Theil des Salpeters durch Erbrechen aus dem Körper geschafft, der grössere Theil aber sehr schnell von den Magenwandungen aufgesogen wurde und in die Circulation des Blutes gelangte. Wie das Salz von hier abgeschieden wird, ob theilweise zersetzt oder nicht und auf welchem Wege dies geschieht, will ich dahingestellt sein lassen. Thatsache ist, dass nach Genuss von Salpeter ein beträchtlicher Theil der Salpetersäure sich wiederum im Harn auffinden lässt<sup>4)</sup> und dass sie hier zum Theil als salpetersaures Kali angenommen werden darf.<sup>5)</sup> Bei vermutheter Salpetervergiftung ist deshalb namentlich eine Prüfung des Harnes wünschenswerth.

Dass das chlorsaure Kali, auch wenn es längere Zeit in kleineren Dosen innerlich gebraucht wird, sehr giftig wirkt, unterliegt keinem Zweifel (ausser auf die schon citirten Arbeiten ist auch auf Zuber, Brouardel und l'Hôte u. A. — vergl. Jahresbericht f. Toxic. und

<sup>1)</sup> Ueber das salpetersaure Natron wissen wir, dass es in bei weitem grösserer Menge vertragen wird.

<sup>2)</sup> Vergl. hierüber Guttman's Mittheilungen in der Berl. klin. Wochenschrift 1865, No. 34, 35 u. 36. und Arch. f. path. Anat., Bd. 35, p. 45, sowie Podcopaew im Arch. f. path. Anat., Bd. 33, p. 505. Vergiftung mit Kaliumchlorat vergl. Americ. Journ. of Pharm. V. 50, p. 11 und Ztschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. Jg. 19, N. 3 (1881). Ueber Wirkung der Kaliumsalze auf Warmblüter siehe Köhler im Centrbl. der Med. W. Jahrg. 1877, p. 673, auf Frösche Ringer und Murrell im Journ. of Anat. and Phys. Jahrg. 1877, p. 54. Siehe ferner Hennicke „Wirk. der Kaliumverbind.“ Diss. Greifswald 1877.

<sup>3)</sup> Journal de chim. med. Jahrg. 1868, p. 68.

<sup>4)</sup> Vergl. Franz Schulze: „Die gasvolumetrische Analyse, als Hilfsmittel für chemische Untersuchungen“. Rostock, Stiller 1863, p. 33, desgl. Dehn im Arch. f. Phys. Bd. 13, p. 353.

<sup>5)</sup> Wöhler sowohl als Reynard haben das Kali dargethan, nachdem schon früher Orfila auf einen bedeutenden Gehalt des Harnes, der Leber, Milz, Nieren nach Salpetervergiftung aufmerksam gemacht hatte. Ueber Fixation von Alkalien im Körper siehe Haeger in den Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 13, p. 1482.

Pharm. Jg. 1879, p. 232 und Jg. 1881 — 82, p. 838 hinzuweisen.) Thatsache ist auch, dass die Chlorsäure bald im Harn, im Speichel, Schweiß, in den Thränen, der Milch etc. nachgewiesen werden kann. Das Blut der Leichen von mit Kaliumchlorat vergifteten Thieren fanden Brouardel und l'Hôte schwärzlich, frei von Gerinnseln. Sie, sowie Jacobi und Marchand, führen die dunkle Färbung desselben auf einen Gehalt von Methaemoglobin zurück. Andere Autoren (Otto etc.) sprechen von einer lebhaften Rothfärbung des Blutes bei Kaliumchloratvergiftung<sup>1)</sup> und Stokvis erklärte die Methaemoglobinbildung für postmortal. Die Differenz zwischen seinen und den Resultaten Marchands erklärt dieser aus dem Umstand, dass er, Stokvis, mit Kaninchen experimentirte, welche gegen Chlorate sehr widerstandsfähig sind.

Will man die letztbezeichneten Ex- und Secrete auf salpetersaures oder chlorsaures Salz untersuchen, so verdampfe man sie im Wasserbade zur Trockne, ziehe den Rückstand mit wenig kochendem Wasser aus und stelle in diesem Auszuge die weiter unten zu besprechenden Reactionen an. Bei Untersuchung des Darmtractus auf diese Salze ist ebenfalls mit Wasser anzuziehen.

Bei dialytischen Versuchen wäre jedenfalls im Diffusate eine gewisse Menge des salpetersauren oder chlorsauren Kalis zu erwarten und letztere Art der Nachweisung wäre gerade für diese Gifte empfehlenswerth. Um Harn auf Kaliumchlorat zu untersuchen, fällte Schack denselben mit Bleiessig aus, befreite das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei, dampfte ein und gewann dann durch Krystallisiren einen Theil des Salzes. In der Mutterlauge wurde das noch vorhandene Chlorat derart bestimmt, dass S. zunächst nach Verdünnen mit Wasser in einem Theile die Chloride durch Titiren mit Silberlösung ermittelte, dann einen anderen Theil mit Natriumcarbonat austrocknete, gelinde glühte, wiederum das Chlor titirte und aus dem Plus hiebei verbrauchter Silberlösung das Chlorat berechnete.<sup>2)</sup>

§. 528. Das salpetersaure Kali krystallisirt für gewöhnlich in farblosen säulenförmigen Krystallen, die dem rhombischen Systeme angehören (ist übrigens dimorph) und die frei von Krystallwasser sind. In der Kälte lösen sie sich in etwa 7,3 Theilen Wasser (0°), bei 126° in etwa 0,3 Theilen. In Alkohol ist der Salpeter fast unlöslich. Auf Kohle verpufft er. Er verdient namentlich Beachtung als Bestandtheil des Schiesspulvers. Sollte man einmal bei einem Erschossenen nachweisen, dass der Schuss in nächster Nähe abgefeuert worden sei, so hat man sich daran zu erinnern, dass unter den Zersetzungsprodukten des Schiesspulvers Schwefelkalium vorkommt. Man müsste durch Maceration der Kleidungsstücke, die in der Nähe der Wunde vorhanden waren, mit Wasser von dieser Substanz ausziehen können und dieselbe durch die blaue Farbe, welche sie beim Mischen mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium vorübergehend annimmt, darthun können. Ueber die Reactionen der Salpetersäure vergl. §. 562.

<sup>1)</sup> St. Petersburg. Med. Wochenschr. Jg. 7, p. 255. Vergl. ferner Arch. für exper. Pathol. u. Pharm. Bd. 22, p. 201, Bd. 23, p. 273 und Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1886, Ref., p. 778.

<sup>2)</sup> Pharm. Ztg. Jg. 1885, No. 48. Vergl. auch Schwarz ib. No. 52.

Das salpetersaure Natron krystallisirt in farblosen stumpfen Rhomboëdern, ebenfalls wasserfrei. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwas mehr als gleichen Gewichtstheilen Wasser, ist etwas hygroskopisch, auch etwas in Alkohol löslich. Während der Kalisalpeter die farblose Gas- oder Weingeistflamme violett färbt, so ertheilt dieses Salz ihr eine intensiv gelbe Farbe. Sonstige Reactionen siehe §. 535, — die der Salpetersäure zukommenden §. 562.

Das chlorsaure Kali krystallisirt in farblosen monoclinen Tafeln, die kein Krystallwasser haben. Es löst sich bei 0° in 30 Theilen Wasser, bei 104° in 1,4 Theilen. In der Rothgluth wird es zu Chlorkalium und Sauerstoff zerlegt. Mit Kohle verpufft das chlorsaure Kali lebhaft, mit Salzsäure entwickelt es Chlor. Ein Gemisch des Salzes mit Zucker entzündet sich beim Darauftröpfeln von Schwefelsäure.

§. 529. Mit weit grösserer Sicherheit als bei den eben genannten Vergiftungen gelingt es meistens eine Vergiftung mit ätzenden Alkaliën, kohlen-sauren und kieselsauren Salzen dieser Gruppe zu erkennen. Sind derartige Körper wirklich in der Dosis und in solcher Concentration ihrer Lösungen, dass schädliche Einflüsse entstehen können, angewendet, so sind diese kaum zu erkennen. Der stark laugenartige Geschmack, die heftig ätzende Wirkung, die in Mundhöhle, Oesophagus, Magen, kurz, wobin die Substanz gelangte, sich sogleich fühlbar macht, die heftigen Entzündungen und Erweichungen, die sie veranlasst, und die sich bis zu Perforationen der Oesophagus- und Magenwandungen steigern sollen, die alkalische Reaction, die die Magenflüssigkeit annimmt und die wir bei den ausgespienen oder erbrochenen Massen — falls Harn gelassen worden, bald auch in diesem — antreffen, Alles das sind Symptome, die, wo sie zusammen auftreten, kaum auf etwas anderes gedeutet werden können.

§. 530. Eine Entscheidung, was für eine Substanz, ob Aetznatron oder Aetzkali etc. zur Vergiftung gedient, ist, da sowohl Natron wie Kali normale Bestandtheile des Thierkörpers, und der meisten Nahrungsmittel ausmachen, nur durch quantitative Analyse zu erlangen. Man hat derselben nicht allein etwa vorhandene Reste der vergiftenden Substanz, die erbrochenen Massen, Magenwandung und Mageninhalt, sondern auch Harn und Faeces zu unterwerfen.

Für die chemische Untersuchung ist Folgendes zu bemerken: Zuerst hat man sich von der Reaction des zu untersuchenden Objectes mittelst Lackmuspapier zu überzeugen. Sind feste und flüssige Stoffe gemeinschaftlich vorhanden, so kann man auch einen Theil der Flüssigkeit abfiltriren und die Reaction dieses Theiles gesondert prüfen. Noch besser ist es, statt mit Wasser zu extrahiren, durch Auskochen mit Alkohol, der sowohl Kali als Natron löst, die Extraction vorzunehmen. Will man alles Kali und Natron, d. h. die Gesamtmenge der freien und gebundenen Basen, bestimmen, so ist es rathsam, einen Theil der fraglichen Masse auszutrocknen und den trocknen Rest zu verkohlen, die Kohle mit Wasser auszulaugen, die wässrige Flüssigkeit vorläufig aufzubewahren und die Kohle völlig einzuäschern. Nachdem man mit dem wässrigen Auszuge der Kohle

auch noch den Aschenrückstand ausgelaugt und filtrirt hat (wobei, falls Aetzkalk als Gift angewendet wurde, sein Carbonat zum grössten Theil ungelöst zurückbleiben muss), prüft man die Reaction des Filtrates, dunstet, wenn nöthig, einen Theil der Flüssigkeit ab und stellt nun Anfragen an auf die einzelnen Stoffe, die hier vorkommen können.

§. 531. Wäre Kali die Ursache der Vergiftung, so würde man folgende Reactionen, die überhaupt für die löslichen Kalisalze charakteristisch sind, erhalten:

1) Ein Theil der durch Abdampfen concentrirten Flüssigkeit, mit Weinsäure im Ueberschusse versetzt, wird einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kali geben. Sollte derselbe nicht sofort entstehen, so bewahrt man unter häufigem Schütteln die Flüssigkeit eine Zeit lang auf. Auch Zusatz von etwas Weingeist befördert die Abscheidung, es könnten hier aber auch fremde Stoffe gefällt werden. Hat man Weingeist angewendet, so muss man den Niederschlag abfiltriren, trocknen, glühen, um sich zu überzeugen, dass in der That ein weinsaures Salz gefällt worden. Weinsaures Salz hinterlässt nach dem Glühen kohlen-saures Kali. Sollte die Flüssigkeit viel Kalk enthalten, worüber man durch den Niederschlag, den oxalsaures Ammoniak in der mit Essigsäure übersättigten Lösung hervorbringt, Gewissheit erlangt, so muss dieser zuvor durch die genannten Reagentien präcipitirt werden. Das Filtrat vom oxalsauren Salze ist zu verdunsten, zu glühen und der Rückstand wieder in Wasser zu lösen, dann erst die Probe mit Weinsäure anzustellen.

2) Ein Theil der Lösung, mit Salzsäure neutralisirt, mit Platinchlorid und Alkohol versetzt, muss einen gelben krystallinischen Niederschlag von Kalium-Platinchlorid geben. Derselbe ist in Alkohol schwer löslich, in einem Gemische von Alkohol (4 Theile) und Aether (1 Theil) fast unlöslich. Stark geglüht, hinterlässt er fein vertheiltes Platin und Chlorkalium. Wären im Untersuchungsobjecte Ammoniak-salze, so müssten auch diese zunächst durch Glühen entfernt werden. Chlorkalium in eine nicht leuchtende Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme gebracht, färbt dieselbe violett. Die violette Farbe zeigt sich namentlich schön beim Betrachten der Flamme durch ein dunkelblau gefärbtes (Kobalt-) Glas. Das spectroscopische Verhalten ist gleichfalls zu controliren.

3) Kieselfluorwasserstoffsäure und Ueberchlorsäure bringen in nicht zu verdünnten Lösungen farblose Niederschläge hervor, der der ersteren Säure ist irisirend, der der letzteren krystallinisch. Pikrinsäure bewirkt gelblichen krystallinischen Niederschlag.

§. 532. Die quantitative Bestimmung des Kalis wird so ausgeführt, dass man aus einer gewogenen Menge des Objectes, wie vorher beschrieben, sich das Platindoppelsalz darstellt und dieses wägt. Diese Darstellung geschieht so, dass man zu der mit Salzsäure neutralisirten Lösung einen Ueberschuss von Platinchlorid setzt

(so viel, dass auch alles Natron in die entsprechende Doppelverbindung verwandelt wird<sup>1)</sup>) und im Wasserbade zur Trockne bringt. Der hier bleibende Rückstand wird mit Aetheralkohol (vergl. oben) auf ein vorher bei 110° C. getrocknetes und tarirtes Filter gebracht, so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit noch gefärbt ist, bei 110° C. getrocknet und dann gewogen, 100 Theile des Niederschlages entsprechen 19,272 Theilen Kali.

§. 533. Der Platinniederschlag kann als *Corpus delicti* eingeliefert werden.

§. 534. Rubidium- und Cäsiumverbindungen theilen zwar die chemischen Reactionen des Kalis soweit, dass nur quantitative Unterschiede, hinsichtlich der Löslichkeit einzelner Salze u. s. w.<sup>2)</sup> neben der Spectralreaction (a. a. O.) in Betracht kommen, indessen sind jene ja so überaus kostspielig und selten zugänglich, dass sie hier übergangen werden können.

§. 535. Natrium unterscheidet sich vom Kalium durch die negativen Reactionen gegen alle die Stoffe, welche mit Kalium unlösliche oder schwer lösliche Niederschläge liefern.<sup>3)</sup> Sein saures weinsaures Salz, sein überchlorsaures und kieselfluorwasserstoffsäures Salz sind leicht löslich und sein Platindoppelchlorid ist nicht allein in Wasser, sondern auch in Alkohol und Aetheralkohol löslich. Soll Natrium constatirt werden, so genügt es darzuthun, dass der, wie oben beschrieben, dargestellte wässrige Auszug des verbrannten Objectes einen Rückstand hinterlässt, welcher kein anderes Metall enthält und der, in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, diese intensiv gelb färbt. Wird mit der Flamme ein mit Quecksilberjodid roth gefärbter Gegenstand beleuchtet, so erscheint dieser heller, bei grösseren Mengen nur gelblich gefärbt.

§. 536. Man verfährt, um die fremden Stoffe, welche etwa vorhanden sein können (Phosphorsäure, Kalk, Magnesia etc.), fortzuschaffen und zugleich eine quantitative Bestimmung vorzunehmen, folgendermaassen. Man bringt eine Lösung von Eisenchlorid zum Auszuge und fällt nach Zusatz von Chlorammonium durch Ammoniak aus der kochenden Flüssigkeit mit dem Eisenoxyde die Phosphorsäure. Aus

<sup>1)</sup> Der ablaufende Aetheralkohol muss stark gelb gefärbt sein.

<sup>2)</sup> Ueber die verschiedene Löslichkeit der Platindoppelchloride des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums vergl. Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem., Jg. 1, p. 62. Ueber die überchlorsauren Salze vide ebendort p. 213. Ueber die sauren weinsauren Salze ebendasselbst, Jg. 2, p. 70. Ueber Wirkung von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Silber und Thallium bei direkter Injection in's Blut vergl. Blake im Journ. of Anatomy and Physiology. II. Ser., No. 12, June 1873. Neuere Untersuchungen über Rubidium, Kalium und Lithium siehe Richet in den Compt. rend. T. 101, p. 667 u. 707.

<sup>3)</sup> Der Niederschlag, den antimonsaures Kali in nicht zu verdünnten Natronlösungen giebt, hat nur dann Werth, wenn nur Natron und Kali vorhanden waren. Darstellung des Reagens geschieht, indem man den Niederschlag, welcher beim Mischen von Antimonsuperchlorid mit Wasser entsteht, nachdem er durch Sedimentiren von fremden Stoffen getrennt worden, in Kalilauge löst.

dem Filtrate präcipitirt oxalsaures Ammoniak den Kalk. Das Filtrat vom oxalsauren Kalk wird mit Salzsäure bis zu saurer Reaction gebracht, im Platinschälchen zur Trockne verdunstet (wenn Magnesia zugegen sein sollte, unter Zusatz von gefälltem Quecksilberoxyd). Der Rückstand wird geglüht und gewogen. Man löst denselben sodann in Wasser, bleibt etwas ungelöst, so ist das als Magnesia durch Filtration abzutrennen und nach Einäscherung des Filters in Abzug zu bringen. Der Rückstand (nachdem eventuell die Magnesia<sup>1)</sup> abgerechnet worden) wird als ein Gemenge von Natrium- und Kaliumchlorid angesehen, das Kaliumchlorid nach §. 532 ermittelt (100 Kaliumplatinchlorid entsprechen 30,607 Chlorkalium) und von der Summe beider Gemengtheile abgezogen, der Rest als Chlornatrium berechnet. 100 Theile Chlornatrium entsprechen 53,022 Theilen Natron. — Das im Filtrate vom Kaliumplatinchloride vorhandene Natriumplatinchlorid kann durch Abdunsten seiner Lösung gewonnen werden (mit überschüssigem Platinchlorid gemengt). Man löst, um das Chlornatrium daraus abzuschneiden, in Wasser, bringt zum Kochen, leitet, während die Flüssigkeit auf 100° C. erhalten wird, Schwefelwasserstoff  $\frac{1}{2}$  — 1 Stunde lang durch, filtrirt vom Platinniederschlage ab und verdunstet das Filtrat. Das hier bleibende Chlornatrium kann als Corpus delicti eingereicht werden.

§. 537. Allerdings könnte das Gemisch von Chloriden auch Lithium enthalten, indessen würde sich dieses durch die intensiv carmoisinrothe Färbung, die es der Weingeistflamme mittheilt, leicht erkennen lassen. Vom Strontian unterscheidet es sich durch die Spectralreaction, die Löslichkeit seines Nitrates in Alkohol und dadurch, dass es aus verdünnten wässrigen Lösungen durch kohlen-saures Ammoniak nicht gefällt wird.

§. 538. Soll man bestimmen, wie viel freies Alkali (oder kohlen-saures Salz) noch in einem Untersuchungsobjecte vorhanden ist, so bereitet man sich durch Maceration mit Wasser aus einer gewogenen Menge des Objectes einen Auszug, dessen Volum man nach dem

---

<sup>1)</sup> Auch Magnesiumverbindungen wird man mitunter bei Untersuchung der Intestina reichlich nachweisen, weil sie häufig und in grossen Dosen als Medicament benutzt werden. Vergiftungen durch Ueberdosen sind selten vorgekommen. (Einen Fall von Vergiftung mit Bittersalz erzählt Ayres im Med. u. surg. Rep. Jahrg. 1868, p. 79.) Hat man auf Magnesiumverbindungen zu prüfen, so kann man sie im Magen und im oberen Theile des Darmes wenigstens zum Theil gelöst, im unteren Theile des Darmes als Carbonat antreffen. Eine Erkennung derselben fällt nicht schwer; der Umstand, dass die mit Salmiak versetzten Lösungen durch kohlen-saures Ammoniak nicht, wohl aber durch phosphorsaures Natron (krystallinisch) gefällt werden, ist besonders in's Gewicht fallend. Eine Nachweisung des Magnesiums hat übrigens, da das Element zu den normalen Körperbestandtheilen zählt, nur dann Werth, wenn sie quantitativ ausgeführt ist. Letzteres kann nach dem Einäschern und nachdem man Phosphorsäure, Eisenoxyd, Kalkerde durch essigsäures Natron, Ammoniak und Ammoniumoxalat beseitigt hat (siehe oben) durch Fällung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia geschehen. Beim Einäschern ist einer Verflüchtigung von Chlormagnesium vorzubeugen, indem man überschüssige Soda zusetzt.

Coliren genau feststellt. Von diesem Auszuge lässt man aus einer Bürette zu etwa 20 CC. einer titrirten Schwefelsäure (auf 1 Liter 49 Gramm Schwefelsäurehydrat) so lange fliessen, bis die Säure genau neutralisirt worden. Ist der Auszug nicht zu dunkel, so bedient man sich als Index der Lackmustrinctur, mit der man die Säure deutlich roth färbt. Man lässt dann so lange von der alkalischen Flüssigkeit zu, bis eine violettblaue Färbung eingetreten, die auch nach ein bis zwei Minuten langem Stehen bleibt und durch den nächsten Tropfen der Alkalilösung in reines Blau übergeht. Ist die Flüssigkeit zu stark tingirt, so muss man den Neutralitätspunkt dadurch ermitteln, dass man von Zeit zu Zeit einen Tropfen des Gemisches auf blaues Lackmuspapier oder Curcumapapier bringt, bis diese neutrale Reaction anzeigen. Hat man kohlen saure Alkalien, so erhält man die Flüssigkeit während des Versuches im Kochen. Man kann auch die ganze Menge des Auszuges mit bekannter Menge titrirter Schwefelsäure übersättigen und den Ueberschuss der Schwefelsäure mit Aetznatronflüssigkeit (40 Gramm Natronhydrat im Liter) zurücktitriren. Jeder CC. der Normalschwefelsäure, den man zur Sättigung verbraucht hat, entspricht 0,0562 Gramm Aetzkali, 0,040 Gramm Aetznatron, 0,0692 Gramm kohlen sauren Kalis, 0,053 Gramm entwässerten kohlen sauren Natrons und 0,143 Gramm krystallisirter Soda.

§. 539. Hat man Ursache, eine Vergiftung mit Aetzkalk<sup>1)</sup> zu vermuthen, so ist schon vorher angegeben, wo der grösste Theil desselben zu suchen ist. Man löst den vorher beschriebenen Aschenrückstand in verdünnter Salzsäure und constatirt den Kalk durch die beim Baryum besprochenen Reactionen desselben (§. 523).

§. 540. Da auch Kalk zu den normalen Bestandtheilen des thierischen Körpers und der meisten Nahrungsmittel zählt, so ist auch hier wieder eine quantitative Bestimmung wünschenswerth. Man äschert zu derselben eine bekannte Menge des Objectes ein, löst die Asche in Salzsäure, versetzt mit Chlorammonium und so viel Eisenchlorid, dass alle Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden werden kann, fällt die Flüssigkeit heiss mit Ammoniak (der Niederschlag muss von überschüssigem Eisenoxyd gelbbraun gefärbt sein), filtrirt und fällt aus dem Filtrate den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak. Den entstehenden Niederschlag von oxalsaurem Kalk lässt man 12 Stunden sedimentiren, filtrirt dann, wäscht aus und trocknet denselben. Schliesslich wird der Niederschlag vom Filter entfernt, das Filter verbrannt, seine Asche mit dem oxalsauren Kalk anfangs schwach, dann über dem Gebläse oder im Hempel'schen Ofen stark erhitzt, bis bei zwei aufeinander folgenden Wägungen des über Schwefelsäure erkalteten Tiegels keine Gewichts-differenz mehr beobachtet wird.

<sup>1)</sup> Wirkungen einiger Calciumverbindungen siehe in d. Compt. rend. T. 76 (1873), p. 349 und Boehm u. a. O.

Der hier erhaltene Aetzkalk kann als *Corpus delicti* eingereicht werden.

§. 541. Will man den Beweis liefern, dass das Untersuchungsobject noch ungebundenen Kalk enthält, so zieht man dasselbe mit Wasser kalt aus. Der filtrirte Auszug müsste einen Theil des allerdings schwer löslichen Giftes gelöst enthalten. Leitet man Kohlensäure ein und erhält darauf, um den Ueberschuss der letzteren zu entfernen, eine Zeit lang im Sieden, so muss der Kalk als kohlen-saurer Kalk in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages präcipitirt werden. Derselbe kann in Salzsäure gelöst und dann zu den Identitätsreactionen angewendet werden.

§. 542. Ich will hier noch einmal darauf hinweisen, dass alle diese Bestimmungen des Kalis, Natrons und Kalks nur bedingten Werth haben, insofern als sie den Beweis liefern können, dass mehr von den Substanzen im Untersuchungsobjecte enthalten ist, als dieses im normalen Zustande enthalten dürfte. Immer kann einem solchen Nachweise nur dann Bedeutung beigelegt werden, wenn sonstige Symptome beobachtet worden, durch die eine Vergiftung mit ätzenden Stoffen wahrscheinlich wird. Fehlen diese, so muss die Frage besonders ins Auge gefasst werden, ob nicht etwa zufällig die gefundene Substanz in das Object gelangt sei. Dann sind der Eventualitäten so viele, dass ein geschickter Vertheidiger wohl meistens Mittel finden wird, den Urtheilsspruch nach seinem Sinne zu leiten.

Ich habe für den Nachweis einer Vergiftung mit ätzenden Alkalien (oder Erdalkalien) besonders Gewicht auf das Vorhandensein alkalischer Reaction im Untersuchungsobjecte gelegt, muss hier aber bemerken, dass man nicht überall dieselbe antreffen wird. Ist z. B. der Mageninhalt eines durch die hier vorliegenden Stoffe Vergifteten zu untersuchen, dann könnte zunächst schon ein Theil des Giftes durch die Säure des Magensaftes neutralisirt, ein anderer Theil desselben durch Erbrechen entfernt, ein dritter resorbirt worden sein. Endlich könnte, da der tödtliche Ausgang einer solchen Vergiftung nicht sofort, sondern erst nach Stunden oder Tagen eintritt, auch der etwa noch bleibende Rest Gelegenheit finden, sich zu neutralisiren. Andererseits könnte eine alkalische reagirende Substanz auch kurz vor dem Tode in anderer Absicht in den Körper gelangt sein. Man könnte, um ein Beispiel für viele zu nennen, um Brechreiz zu erzeugen, starkes Seifenwasser gereicht haben.

§. 543. Das Aetzkali ist eine farblose, geschmolzen strahlig oder körnig krystallinische Substanz, sehr hygroskopisch und fast in allen Verhältnissen in Wasser löslich. Die Lösung schmeckt äusserst laugenhaft, reagirt stark alkalisch, greift Glas- und Thongefässe an und zieht aus der Luft Kohlensäure an. Auch Alkohol löst es in reichlicher Menge auf (*Tinctura kalina*). Letztere Lösung wird beim Stehen bald braungelb und scheidet einen harzigen Absatz (Aldehydharz) aus. Ist Kalihydrat kohlen-säurefrei, so darf es in Kalk- und Barytwasser keinen Niederschlag geben, muss aber in Quecksilberchloridlösung gelben, in Silbernitratlösung braunen Niederschlag hervorbringen.

Das Aetznatron stimmt fast in allen genannten Eigenschaften mit dem vorigen überein, ist aber, wo es in grösseren Mengen dargestellt worden (Seifen-

stein des Handels etc.), grobblättrig krystallinisch. Es zerfliesst an der Luft anfangs wie Kali, nimmt wie dieses Kohlensäure auf und scheidet dann Krystalle von kohlensaurem Natron aus.

Aetzkalk ist weiss, aus der Luft Feuchtigkeit anziehend und dann zu staubförmigem Pulver zerfallend. Die Lösung in Wasser (Aqua Calcis) schmeckt laugenhaft, reagirt alkalisch; sie trübt sich an der Luft. Zuckeriösungen, auch Glycerin lösen reichlicher als Wasser (Zuckeralkali etc.). In Alkohol ist der Aetzkalk unlöslich und unterscheidet sich dadurch vom Aetzbaryt. Von der Magnesia, die als Purgirmittel oder Antidot in den Körper gelangt sein könnte, unterscheidet er sich durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und dadurch, dass Magnesia durch Salzsäure gelöst (Ueberschuss der Säure zu vermeiden), aus mit Chlorammonium versetzter Lösung durch oxalsaures Ammoniak nicht gefällt wird, während unter ähnlichen Umständen Kalk niederfällt. Auch aus einer Lösung in Essigsäure, die überschüssige Säure enthält, wird Kalk durch das genannte Reagens gefällt. Magnesia nicht. Kalkwasser muss in Quecksilberoxydlösungen gelben, in Silberlösungen braunen Niederschlag hervorbringen.

§. 544. Das von den Alkalien Gesagte gilt auch im Allgemeinen von den kohlensauren Salzen derselben, nur dass diese bedeutend schwächer ätzend wirken. Ihre Kohlensäure ist eine sehr schwache Säure, die leicht von anderen stärkeren ausgetrieben wird. Wir haben deshalb nicht immer, wo wir keine Kohlensäure finden, zu zweifeln, dass kohlensaures Salz vorhanden war, aber auch nicht immer, wo wir kohlensaure Alkalien antreffen, anzunehmen, dass das Alkali als Carbonat angewendet worden. Da die Alkalicarbonate in Weingeist schwer löslich sind, muss man bei ihrer Extraction diese Flüssigkeit vermeiden.

§. 545. Das kohlensaure Kali ist farblos, pulverig, hygroskopisch, an der Luft zerfliessend. Die Lösungen schmecken laugenhaft, reagiren alkalisch, sie erzeugen in Kalk- und Barytwasser, in Bittersalzlösung und in Silberlösung weisse Niederschläge, brausen mit Säuren auf.

Das kohlensaure Natron krystallisirt in farblosen zwei- und eingliedrigen Krystallen mit 10 Mol. Krystallwasser, die nicht zerfliesslich sind, schon beim Aufbewahren an der Luft unter Abgabe von Wasser verwittern, erhitzt, im Krystallwasser schmelzen und endlich dasselbe vollständig entlassen. Bei 0° sind sie in etwa 5 Theilen Wasser löslich, bei 104,6° in etwa 0,23. Die Lösung zeigt im Allgemeinen Geschmack und Reactionen, wie sie beim vorigen Salze angegeben worden.

§. 546. Die sauren kohlensauren Salze der Alkalimetalle sind weit weniger ätzend als die neutralen, sie werden selbst in grösseren Dosen ohne Schaden ertragen und bekanntlich häufig medicinisch angewendet. Abgeschieden werden sie wie die vorigen; sie sind in Wasser nicht so leicht löslich als das entsprechende neutrale Carbonat. Schon beim Kochen der ebenfalls alkalisch reagirenden und fast nur salzig schmeckenden wässrigen Lösung, leicht beim Erhitzen des trocknen Salzes wandeln sie sich unter Abgabe von Kohlensäure ganz oder theilweise in neutrales Salz um. In Alkohol sind sie schwer löslich. Das saure Kalisalz unterscheidet sich vom neutralen dadurch, dass es luftbeständige Krystalle bildet. Das Natronsalz ist erst in etwa 11 Theilen kalten Wassers löslich. Beide geben, wenn sie rein sind, in Bittersalzlösung keinen Niederschlag.

§. 547. Am verhältnissmässig leichtesten wird es sein, eine durch

Missgriff etc. entstandene Vergiftung mit basisch kieselsaurem Alkali<sup>1)</sup> nachzuweisen. Die geringe Verwandtschaft, die die Kieselsäure unter solchen Umständen hat, bürgt dafür, dass sie leicht aus ihrer Verbindung abgeschieden werde, ihr colloidalen Charakter, ihre grosse Neigung, sich an feste Stoffe anzulegen, aber dafür, dass sie nur äusserst langsam resorbirt oder fortgeführt werde. Die Asche einer Wasserglas haltenden Substanz muss, mit Salzsäure befeuchtet und gegläht, dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Kieselsäure als in Wasser und Säure unlöslichen, farblosen, feuerbeständigen Rückstand liefern. Auch hier bleibt allerdings der Einwurf, dass wir mit unserer Nahrung, namentlich der pflanzlichen, wenn auch meistens nur kleine Mengen, Kieselsäure aufnehmen.

§. 548. Die Sulfurete der Alkalien<sup>2)</sup> und das zum Enthaaren von Fellen gebrauchte Schwefelcalcium sind in (luftfreiem) Wasser löslich und können durch dieses aus dem Untersuchungsobjecte ausgezogen werden. Doch ist zu beachten, dass, da die löslichen Sulfurete, wie es scheint, noch weniger Diffusionsvermögen als die Alkalihydrate besitzen, bei Anstellung eines dialytischen Abscheidungsversuches wenigstens, nur sehr langsam grössere Mengen ins Diffusat übergehen werden. Ihre Lösungen werden meistens, wenn es Polysulfurete sind, von vorne herein, wenn Monosulfurete oder Sulfhydrate, nach einigem Stehen gelb; in Berührung mit Sauerstoff werden die Sulfurete theilweise in Thiosulfate umgewandelt. Erstere Lösungen werden mit Nitroprussidnatrium schön blauviolett. Bleizucker, Kupfervitriol, salpetersaures Silberoxyd, Quecksilberchlorid präcipitiren aus ihnen schwarze oder doch bald schwarz werdende Schwefelmetalle. Salzsäure entwickelt aus ihnen Schwefelwasserstoff, indem bei den Polysulfureten zugleich eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel entsteht.

Will man die Basis eines solchen Sulfuretes qualitativ und quantitativ bestimmen, so muss man vorher durch Eindampfen mit Salzsäure das Chlorid derselben darstellen.

Von den unterchlorigsauren Salzen des Kalis, Natrons, Kalks war beim Chlor die Rede (§. 116).

## B. Säuren.

### Allgemeines.

§. 549. Ueber die in vorliegender Gruppe vereinigten Substanzen lässt sich kaum etwas Allgemeines sagen. Ein Theil von ihnen, die gewöhnlichen Mineralsäuren, z. B. Schwefel-, Salpeter-, Salzsäure,

<sup>1)</sup> Natronwasserglas als Antisepticum vergl. Rabuteau und Papillon, sowie Picot in den Compt. rend. T. 75.

<sup>2)</sup> Vergiftung mit Schwefelnatrium und die dabei auftretenden Symptome der Schwefelwasserstoffintoxication siehe Ber. d. d. chem. Ges. Jg. 1887. Ref. p. 595.

ferner die Essigsäure, können nur, wenn sie in concentrirtester Form vorliegen, als gesundheitsgefährlich bezeichnet werden. Sie wirken dann stark corrodirend.<sup>1)</sup> In stärker verdünnten Lösungen werden sie oft selbst in grösserer Menge ertragen und ihre neutralen Salze mit solchen Basen, die nicht an sich schädlich sind, können ebenfalls in nicht geringen Gaben ohne Nachtheil gereicht werden. Nur die sauren Salze wirken durch ihre Acidität mitunter nachtheilig. Ein anderer Theil der hier zu besprechenden Säuren kann in kleineren Dosen selbst als reine Säure, ebenso in Lösungen und in Form der Salze mit unschädlichen Basen in den Körper gebracht werden, ohne dass Vergiftungserscheinungen eintreten (Weinsäure, Citronensäure). Für die Gesundheit werden sie erst dann nachtheilig, wenn grosse Quantitäten der reinen Säure oder einzelner ihrer sauren Salze auf einmal in den Körper gelangen. Diese beiden Klassen von Säuren interessiren uns namentlich auch insofern, als sie häufig mit giftigen Basen vereinigt in das Object einer gerichtlich-chemischen Untersuchung gelangen und dann ihre Nachweisung neben der der Base, welcher die Vergiftung zugeschrieben werden muss, wichtig werden kann. Von letzterem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich auch die Mekonsäure aufgenommen; die Alkaloide des Opiums finden sich in diesem meistens an sie gebunden.

Den bezeichneten Säuren gegenüber lässt sich nun eine andere Gruppe solcher aufstellen, die selbst schon in kleinen Dosen und in grosser Verdünnung stark giftig wirken, die auch ihre Wirkung noch dort äussern, wo man sie in Form von löslichen Salzen anwendet. Zu ihnen rechne ich die Oxalsäure und die Pikrinsäure.

§. 550. Wir wollen zunächst auf eine Besprechung der stärkeren Mineralsäuren eingehen. Absichtliche oder zufällige Vergiftungen mit diesen, namentlich mit **Schwefelsäure**, **Salpetersäure**, **Salzsäure** sind um so weniger selten, als alle diese Substanzen, ihrer mannigfachen Anwendung in der Technik halber, dem Publicum leicht zugänglich sind.

#### Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure.

§. 551. Fassen wir die Wirkung der drei oben genannten Säuren ins Auge, so müssen wir, wie bei den ätzenden Alkalien, auch hier zugeben, dass, falls der Verlauf einer Vergiftung mit ihnen überhaupt zur Beobachtung kommt, es in den wenigsten Fällen Schwierigkeit haben wird, die richtige Diagnose zu stellen. Schon die Symptome, welche der Einführung des Giftes in den Körper folgen, die heftig ätzende Wirkung auf die getroffenen Schleimhäute, die Entzündungserscheinungen, die dieselbe zur Folge hat, sind so charakteristisch, dass sie wohl kaum missdeutet werden können. Bei Leichen solcher

<sup>1)</sup> Vergl. Gruber „Ueber die Mineralsäurevergiftung“, Berlin 1870 und Nager im Arch. f. Heilkunde. Jahrg. 1872. p. 231.

Personen, die vor dem Tode nicht beobachtet werden konnten, werden ebenfalls die Veränderungen in den Schleimhäuten des Mundes (auch schwärzliche Flecken an den Lippen und im Gesicht sind zu beachten), Oesophagus, Magens (mitunter der Luftwege) kaum einen Zweifel übrig lassen, falls nur überhaupt diese Organe noch nicht zu weit in Fäulniss übergegangen sind. Im letzteren Falle dürfte es allerdings unmöglich sein, die Vergiftung mit Evidenz darzuthun. Im Allgemeinen wird man bei Vergiftung mit ätzenden Mineralsäuren die berührten Schleimhäute blass, mit geronnenen, mitunter chocoladefarbenen Schleimmassen bedeckt, die darunter gelegenen Stellen mit dunklem geronnenen Blute überfüllt, stellenweise mit Ecchymosen versehen, hie und da selbst wohl brandig oder perforirt finden.<sup>1)</sup> Bei Vergiftungen mit Schwefelsäure gesellen sich dann auch wohl noch schwärzliche Flecken an den betroffenen Stellen hinzu, während die Salpetersäure wiederum, wenigstens mitunter, die gelben Färbungen hervorbringt, die wir auch bei Einwirkung dieser Säure auf die Haut etc. entstehen sehen. Auch nach Einführung verdünnter Schwefelsäure (1 : 5—8), wie sie zum Poliren von Metallen gebraucht wird, sind die durch Erbrechen oder durch die Magenpumpe entleerten Massen häufig schleimig und chocoladenbraun gefärbt. Uebrigen liegen einige Fälle von Schwefelsäurevergiftung vor, wo nur geringe Aetzung im Magen und Schlund erkennbar und wo der schnell eintretende Tod (Herzlähmung) auf eine sehr schnelle Resorption hinwies (Falk).

§. 552. Alle diese drei Säuren werden sehr leicht resorbirt und da bei einer Vergiftung mit ihnen der Tod meist erst nach Verlauf eines oder selbst mehrerer Tage erfolgt, so ist es nicht immer vorauszusagen, ob man im Tractus intestinalis noch so viel der freien Säure chemisch nachweisen kann<sup>2)</sup>, dass darauf hin die Vergiftung als constatirt angesehen werden könnte. Diese Säuren diffundiren sehr schnell und werden auch im thierischen Körper durch basische Stoffe möglichst schnell und vollständig neutralisirt oder (Schwefelsäure) in gepaarte Säuren umgewandelt. Dagegen wird man, falls Harn abgesondert worden, in diesem eine beträchtliche Häufung der betr. Säure oder vielmehr ihrer Salze (Sulfosäuren) nicht vermissen.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Stevenson in Guy's Hosp. Rep. T. 17, p. 233 (1872).

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. Otto in Caspar's Viertjschr. II. 2, p. 361; ferner Buchner im Rep. f. Pharm. Bd. 15, p. 241 und Maschka Viertjschr. f. ger. Med. Bd. 36, p. 193.

<sup>3)</sup> Ueber den Uebergang der Schwefelsäure in den Harn siehe die gleichlautende Dissertation von Sick, Tübingen 1859. Ueber die Abscheidung der Salpetersäure durch den Harn vergl. u. A. Schulze „Die gasvolumetrische Analyse“, Rostock 1864, Stiller, p. 33. — Vergl. ferner van der Velden im Arch. f. path. Anath. Bd. 70, p. 343 und Jahresb. f. Pharm. Jg. 1876, p. 586. Ueber Wirkungen von Säuren auf's Blut vergl. Walter „Unters. über d. Wirkung der Säuren“. Diss. Dorpat 1877 und Arch. f. exper. Pathol. und Pharm. Bd. 7, p. 148. Salkowski ib. p. 421. Schmiedeberg ib. p. 424. Guttmann Arch. f. path. Anat. Bd. 69, p. 534.

Es ist hiebei nur zu beachten, das sowohl Sulfate als Chloride zu den normalen Harnbestandtheilen gehören und mitunter auch Niträte sich im Harn, ohne dass an eine Vergiftung gedacht werden kann, finden. Auch durch reichlichere Zufuhr ihrer Salze (Glaubersalz, Bittersalz, salpetersaures Kali und Natron als Arzneimittel) kann die vermehrte Absonderung der betreffenden Säure bedingt sein. Dass diejenigen Massen, die der Patient unmittelbar nach der Vergiftung entleert, die blutigen Substanzen, die derselbe nach einiger Zeit erbrechen wird, besondere Beachtung des Chemikers verdienen, liegt auf der Hand.

§. 553. Es wird bei der Untersuchung dieser Massen, sowie der des Magen- und Darminhaltes zunächst schon die stark saure Reaktion auf den rechten Weg leiten. Fehlt sie, und weisen nicht andere Umstände deutlich auf Vergiftung mit Säuren hin, so braucht man die hier zusammengestellten Mineralsäuren nicht weiter zu berücksichtigen. Man wird bei der Untersuchung auf die Säuren meist auch nur direkte Prüfungen zu unternehmen brauchen, die man mit dem Wasserextracte oder ohne Weiteres mit dem abfiltrirten wässrigen Theile des Objectes anstellt, um zu einer vorläufigen Entscheidung zu gelangen. Allerdings muss auch hier schon zugestanden werden, dass der Körper in normalem Zustande alle diese drei Säuren, und Salzsäure im Magensaft als freie Säure, enthalten kann, aber die Menge derselben, die man bei Vergiftungen findet, wird kaum einen Zweifel darüber aufkommen lassen, ob hier das Normale überschritten sei. Jedenfalls bleibt bei solcher Frage immer noch der Recurs an quantitative Bestimmungen.

§. 554. Soll von Anfang an wenigstens der grössere Theil der in Form von Salzen vorhandenen Säure ausgeschlossen werden, so digerirt man die zerkleinerten Massen bei etwa 50—60° C. unter Zusatz von so viel absolutem Alkohol, dass die Flüssigkeit mindestens die Stärke eines 75% Weingeistes hat. Man filtrirt nach einiger Zeit, neutralisirt das Filtrat genau mit reinem Kali und verdunstet zur Trockne. Der Rückstand könnte dann auf die erwartete Säure geprüft werden. Dieser Weg würde ausser für die Ermittlung der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, auch für die der Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure Empfehlung verdienen. Nur in Betreff der Salpetersäure ist nicht zu vergessen, dass dieselbe schon in ziemlich verdünntem Zustande auf Alkohol oxydirend einwirkt. Es dürfte jedenfalls die Extraction nicht zu lange andauern und, wo Salpetersäure zu erwarten ist, bei gewöhnlicher Temperatur anzuführen sein.

Roussin meint, dass es unstatthalt sei, zur Aufsuchung freier Schwefelsäure im Mageninhalt etc. eine Extraction derselben mit Weingeist vorzunehmen, weil dabei Aetherschwefelsäure entstehen könne, die nicht mehr durch Barytsalze gefällt wird und demnach einen Theil der Schwefelsäure der Beobachtung entziehe. Ich kann diese Ansicht nicht theilen. Aetherschwefelsäure bildet sich nur, wo

concentrirte Schwefelsäure mit starkem Weingeist in den zur Entstehung nöthigen Proportionen zusammen kommt. Wo haben wir aber zunächst in einem uns zur Untersuchung anvertrauten Magen-inhalte oder Erbrochenen noch das concentrirte Schwefelsäurehydrat und wo werden wir bei der Extraction nur so wenig Alkohol (auf 3 Theile Säure etwa 2 Theile absoluten Weingeist) benutzen, dass gerade die für das Entstehen der Aetherschwefelsäure richtigen Verhältnisse herrschen? — Um dem von ihm angenommenen Uebelstande vorzubeugen, hat Roussin ein Verfahren erdacht, durch welches er die freie Schwefelsäure in solchen Objecten ermitteln will. Er digerirt die letzteren mit Wasser, filtrirt und versetzt den Auszug mit soviel Chininhydrat, bis die freie Säure vollkommen gesättigt worden, dampft dann im Wasserbade zu halbflüssigem Extract ein. Letzteres wird mehrmals hintereinander mit absolutem Alkohol ausgezogen, die vereinigten Auszüge werden filtrirt und wieder verdunstet, der Verdunstungsrückstand in siedendem Wasser aufgenommen und aus dieser Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum präcipitirt.

Auch für die Salpetersäure hat Roussin<sup>1)</sup> ein ähnliches Verfahren empfohlen. Das salpetersaure Chinin soll daran erkennbar sein, dass es beim Eindampfen seiner Lösung bis auf einen gewissen Punkt (welchen?) in Form öliger Tropfen hinterbleibt, die unter Wasser innerhalb einiger Tage krystallinisch werden. Durch Kalihydrat fällt er aus der Lösung des Salzes Chininhydrat und erhält salpetersaures Kali. Hier sind übrigens die Chancen dafür, dass wirklich nur die Salpetersäure gefunden wird, welche das Object unverbunden enthielt, minder gut. Auch das Ammonium, das Calcium- und Magnesiumnitrat werden von Alkohol aufgenommen und selbst das Natriumnitrat ist in ihm nicht ganz unlöslich.

Um zu untersuchen, ob eine Flüssigkeit freie Salzsäure enthält, theilt Roussin<sup>2)</sup> sein Object in zwei gleiche Theile; neutralisirt den einen mit reiner Soda und lässt den andern ungesättigt. Er trocknet dann jede Portion gesondert aus und verbrennt sie. In den Wasserauszügen beider Glührückstände wird dann, nachdem man sie mit Salpetersäure sauer gemacht hat, die Chlorbestimmung durch Silber-salpeter vorgenommen. Hat die mit Soda gesättigt gewesene Probe ein Plus an Chlor ergeben, so ist nach Roussin dieses auf freie Salzsäure überzurechnen. Wenn aber ein Untersuchungsobject Chlorammonium oder Verbindungen der Salzsäure mit flüchtigen organischen Basen enthält, müssten auch diese Chlornatrium liefern und in der mit Soda behandelten Probe ein Plus von Chlor hervorbringen.

Rabuteau hat das Verfahren Roussin's insofern modificirt, als er statt des Weingeistes zur Extraction der Chininsalze Amylalkohol anwendet.

Vitali<sup>3)</sup> meint, dass bei Vergiftung mit Schwefel- oder Salzsäure die Säure mitunter Verbindungen mit Albuminsubstanzen eingehe,

<sup>1)</sup> A. a. O., p. 121.

<sup>2)</sup> A. a. O., p. 127.

<sup>3)</sup> L'Orosi Jg. 1886, p. 361.

welche nicht mehr wie die freie Säure nachweisbar wären. Er empfiehlt speciell für Salzsäure die zerschnittenen Eingeweide mit 8 Vol. Alkohol 24 Stunden zu digeriren, zu filtriren, mit Alkohol nachzuwaschen, vom Filtrat genau soviel abzudestilliren, wie Alkohol zugesetzt war, das Destillat nochmals fractionirt zu destilliren und im ersten Antheile auf Aethylchlorid, im sauren Antheile des Destillates auf Salzsäure zu untersuchen. Den Rückstand der ersten Destillation bringt er zur Trockne, zerstört durch Erhitzen, wobei Chlorammonium sublimirt. Letzteres wäscht er mit Alkohol, löst dann in Wasser und bringt zur Krystallisation. Auf den in Alkohol unlöslichen Theil der Eingeweide lässt er Wasser wirken, verdunstet den Auszug zur Syrupconsistenz, versetzt den Rückstand mit 8 Vol. Alkohol, glüht den Niederschlag, wie auch den Verdunstungsrückstand der alkoholischen Flüssigkeit mit Soda und sucht im Rückstande Chlornatrium auf.

Vor allem kommt es darauf an zu erfahren, ob in den mit Wasser oder Alkohol besorgten Auszügen die vorhandene saure Reaction in der That durch freie Mineralsäuren oder durch organische Säuren resp. saure Salze bedingt sei.<sup>1)</sup>

Man kann zur Lösung dieser Frage das ungleiche Verhalten der verschiedenen Körper gegen das sogenannte Methylviolett benutzen. Werden einige Tropfen einer alkoholischen Lösung der letztbezeichneten Substanz in reines Wasser gegossen, so wird die Mischung violett. Eine geringe Menge freier Mineralsäuren wandelt dann dieselbe in Blau bis Graublau um (Grenze der Empfindlichkeit etwa bei 0,0025 Grm. Schwefelsäurehydrat in 10 CC. Flüssigkeit). Salz- und Salpetersäure wirken wie Schwefelsäure, Essigsäure und andere organische Säuren reagiren nicht auf Methylviolett, so dass man dasselbe benutzen kann, um in Essigsorten freie Mineralsäuren nachzuweisen. Saure Sulfate, Phosphate, Tartrate, Citrate reagiren ebenfalls nicht auf Methylviolett.

Auch das Congoroth, welches mit Mineralsäuren, nicht aber mit organischen Säuren und sauer reagirenden Salzen blau gefärbt wird, ist zu diesem Zwecke empfohlen worden, desgl. Brillantgrün, welches gelbgrün wird. Neuerdings benutzte Boas mit Erfolg alkoholische Lösung von Tropaeolin 00 (1:1000) in der Weise, dass er 3—4 Tropfen desselben über die Wandungen einer Porzellanschale ausbreitete, 3—4 Tropfen der filtrirten Flüssigkeit (z. B. Magensaft) hinzubachte und unter Umschwenken erwärmte. Freie Salzsäure bewirkt violette Spiegel (Tropaeolinpapier ist weniger empfindlich).<sup>2)</sup> Günzburg rath 3 Tropfen einer Lösung von Phloroglucin (2 Thl.),

<sup>1)</sup> Um im Mageninhalt Milchsäure nachzuweisen, rath Uffelmann eine Mischung von 0,4 Grm. Phenol, 30 Grm. Wasser und 1 Tropfen Liq. ferri sesquichlorati anzuwenden. 1 CC. der Mischung wird mit Magenflüssigkeit etc. tropfenweise versetzt, worauf Milchsäure das Blau der Phenolmischung in Gelb anwandelt. Bei Gegenwart von viel Peptonen ist die Milchsäure erst mit Aether auszuschütteln und der Verdunstungsrückstand dieser Ausschüttelung mit dem Reagens zu mengen.

<sup>2)</sup> Deutsche med. Wochenschr. Jahrg. 1887. No. 39 und Med. Centralbl. Jahrg. 1887, No. 40.

Vanillin (1 Thl.) und abs. Alkohol (30 Thl.) mit ebensoviele Magenflüssigkeit etc. zu erwärmen, wobei freie Säure rothe Krystalle entstehen lässt (bis  $\frac{1}{20}$  pro mille).

Es lässt sich zum bezeichneten Zweck nach Mohr auch der Umstand verwerthen, dass Mischungen von reinem essigsäuren Eisenoxyd und Rhodankalium mit viel Wasser erst bei Gegenwart einer Spur freier Mineralsäure (nicht freier Essig-, Wein- oder Citronensäure) die blutrothe Färbung annehmen, dass ferner eine Mischung von reinem essigsäuren Eisenoxyd, Jodkalium, Kleister und viel Wasser nur bei Gegenwart freier Mineralsäure gebläuet wird. Auch der Umstand, dass die Fällung von Calciumoxalat (aus aequiv. Mengen von neutralem Kaliumoxalat und Chlorcalcium) bei Gegenwart von Mineralsäuren verhindert ist, lässt sich, wenn etwas mehr Säure vorhanden ist, ausnutzen.

Um freie Schwefelsäure und Salzsäure wahrscheinlich zu machen, könnte man auch etwas des fraglichen Auszuges in Filtrirpapier aufsaugen und letzteres im Trockenapparate trocknen. Es muss schwarz und brüchig werden.

§. 555. Die **Schwefelsäure** ist dem Publicum besonders als englisches und als nordhäuser Vitriolöl zugänglich. Das nordhäuser Vitriolöl raucht an der Luft und entlässt bei wenig erhöhter Temperatur Anhydrid. Die englische Schwefelsäure destillirt bei 326°. Spec. Gew. der englischen Säure gleich 1,8426, das der nordhäuser Säure höher, mitunter bis fast 1,9. Schwefelsäure mischt sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen unter starker Wärmeentwicklung. Aus feuchter Luft zieht sie Wasser an.

Mit den Alkalien und dem Ammoniak liefert Schwefelsäure neutrale und saure Salze, die in Wasser löslich sind. Mit dem Kalk, Baryt, Strontian sind vorzugsweise neutrale Salze dargestellt, die in Wasser schwer löslich sind; auch das Bleisalz, das Silber- und die Quecksilbersalze sind schwer löslich. Das Quecksilberoxydsalz zersetzt sich mit Wasser leicht zu gelb gefärbtem basischem Sulfate. Ueber die wichtigeren Salze der Schwefelsäure ist bereits die Rede gewesen. (Gehalt der käuflichen Schwefelsäure an Arsen, Blei.)

Mit einer Flüssigkeit, in welcher man Schwefelsäure vermuthet, sind folgende Identitätsreactionen anzustellen, die auch für den Fall zu nennen sind, dass man die in Wasser löslichen schwefelsauren Salze einer der früher genannten Basen constatiren will.

1) Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt geben in der wässrigen Lösung der Säure und ihrer Salze Niederschläge, die in verdünnter Salz- oder Salpetersäure unlöslich sind.

2) Essigsäures Bleioxyd giebt einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag, der in kochender Salz- und Salpetersäure löslich ist.

3) Schwefelsaure Salze (man kann dazu den Barytniederschlag verwenden) mit etwas Soda und Kohle gemengt, geben nach dem Glühen des Gemenges bei Luftabschluss einen Rückstand, der, auf einer blanken Silbermünze mit Wasser zusammengebracht, einen schwarzen Flecken hervorbringt. Der wässrige Auszug dieses Glührückstandes wird von Bleizuckerlösung schwarz präcipitirt, von einer Lösung des Nitroprussidnatriums violettblau gefärbt.

§. 556. Einige Male sind Vergiftungen mit Indigschwefel-

säure vorgekommen.<sup>1)</sup> Diese letztere wird bekanntlich durch Lösen von Indigo in concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Sie wirkt in concentrirter Form wie die Schwefelsäure, von der sie sich durch die blaue Farbe und ihre Monovalenz unterscheidet. Im Körper ist sie ziemlich weit zu verfolgen, ein Theil geht sogar, nur neutralisirt, durch den Darm. Von einem anderen Theile wird Indigblau zu Indigweiss reducirt und gelangt (als Indolschwefelsäure) in den Harn.<sup>2)</sup> Sollte es gelingen, einen Theil der Indigschwefelsäure oder ihrer Salze durch Extraction der Organe wieder zu gewinnen, so kann sie als solche durch das Verhalten gegen Salpetersäure, welche gelbrothes Isatin liefert und durch ihr Verhalten gegen Reductionsmittel (Traubenzucker und Kali), welche entfärben, dargethan werden. Will man die Schwefelsäure in der Verbindung durch Chlorbaryum constatiren, so muss zunächst durch Oxydation das Indigblau zerstört werden.

§. 557. Soll man den Schwefelsäuregehalt des Objectes quantitativ ermitteln, so empfiehlt es sich, eine gewogene Menge desselben mit Soda zu sättigen, unter Zusatz von so viel reinem Salpeter, als zur Zerstörung der organischen Substanzen voraussichtlich erforderlich sein wird, auszutrocknen, die trockne Masse zu verpuffen. Den Rückstand kocht man mit verdünnter Salzsäure aus und fällt aus der warmen filtrirten Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Der schwefelsaure Baryt wird nach einigen Stunden, nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, abfiltrirt, ausgewaschen, das Filter mit dem Niederschlage getrocknet, dann der Niederschlag abgenommen, das Filter für sich ungeäschert, endlich der Niederschlag der Asche zugemischt, mit ihr unter Zusatz von einigen Tropfen starker Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) gegülht und nach dem Erkalten gewogen. Das Gewicht des Niederschlages mit 0,34307 multiplicirt giebt die Menge der vorhandenen Schwefelsäure. Diese Bestimmung liefert die Summe der freien, wie der bereits neutralisirten und derjenigen Schwefelsäure, die das Object als solches bereits besitzt. Es muss davon die letztere Menge annähernd in Abrechnung gebracht werden.

§. 558. Soll ermittelt werden, wie viel freie Säure noch in einem solchen Objecte ist, so macerirt man einen gewogenen Theil desselben mit destillirtem Wasser oder mit Alkohol, colirt nach einiger Zeit und bestimmt die Acidität mit einer titrirten Natronlauge. Jeder Cubikcentimeter einer Normalnatronlauge, wie man sie gewöhnlich in den Laboratorien vorrätbig hat (mit 40 Gramm Natronhydrat in 1000 CC.), entspricht 0,049 Grm. Schwefelsäurehydrat. Ist der Wasserzug hell, so kann man als Indicator Lackmuspinctur zu demselben setzen und so lange Natronlauge zufügen, bis die bekannte rothblaue Farbennuance eintritt. Bei gefärbten Flüssigkeiten muss man mittelst Lackmuspapier die geschehene Sättigung ermitteln. — Jedenfalls ist

<sup>1)</sup> Vergl. Diakonow in d. Med. chem. Unters. H. 2, p. 245.

<sup>2)</sup> Dass Indol (= Schwefelsäure) auch im normalen Harn vorkommt und dass Indigo deshalb durch wenig Chlorkalk und Salzsäure aus diesem abgeschieden werden kann, mag hier noch besonders angemerkt werden.

übrigens hierbei nicht zu vergessen, dass so die Summe aller freien Säuren ermittelt wird, und dass diejenigen freien Säuren, die ein solches Object im normalen Zustande besitzen kann, ebenfalls annäherungsweise in Abzug zu bringen sind.

§. 559. Eine Probe des dargestellten schwefelsauren Baryts kann als *Corpus delicti* vorgelegt werden.

§. 560. Vergiftung mit **Salpetersäure** ist meistens mit grösserer Sicherheit als die mittelst Schwefelsäure ausgeführte nachzuweisen. Die gelbe Färbung, die Salpetersäure den Albuminaten ertheilt, wird sich namentlich an den Lippen, an den Stellen des Gesichtes, an die zufällig ein Tropfen der Säure (etwa beim Ausspeien oder Husten) gekommen ist, erkennen lassen. An den inneren Körpertheilen, die von dieser Säure betroffen sind, hat man bei der Section mitunter die Färbung nur undeutlich gesehen.<sup>1)</sup> Salpetersäure ist in vielen Gegenständen, die als Objecte forensisch chemischer Untersuchungen vorkommen (Erbrochenes, Mageninhalt, Wandungen des Oesophagus, Magens und Darmes, Blut, Harn) für gewöhnlich in so geringen Mengen vorhanden, dass diese vernachlässigt werden können.

§. 561. Auch um diese Säure weiter zu constatiren, bedient man sich eines wässrigen oder alkoholischen Auszuges aus dem Objecte, den man unter Zusatz von Alkali eindampft (§. 554).

§. 562. Die concentrirte Salpetersäure ist farblos, ätzend sauer, raucht an der Luft, siedet bei  $+ 86^{\circ}$ , zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und ist mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Ihr spec. Gew. ist = 1,54. Die officinelle Säure und das Scheidewasser des Handels entsprechen nicht der concentrirtesten Säure. Erstere hat ein spec. Gew. = 1,2, letzteres zeigt ein spec. Gew. bis 1,3.

Die meisten Basen verbinden sich mit der Salpetersäure nur zu neutralen oder basischen Salzen, die Mehrzahl der ersteren ist in Wasser leicht löslich.

Die Reactionen können direct mit dem nach §. 561 (§. 554) dargestellten Rückstande vorgenommen werden.

1) Eine Probe dieses Rückstandes wird in möglichst wenig Wasser gelöst, mit metallischem Kupfer und concentrirter reiner Schwefelsäure (etwa ein der wässrigen Lösung gleiches Volum) versetzt. Salpetersäure muss sich durch die sich entwickelnden, an der Luft roth werdenden Dämpfe (Stickoxyd — Untersalpetersäure) verrathen.

2) Ein anderer Theil des Rückstandes wird in eine geringe Menge reiner Eisenvitriollösung gebracht und diese über concentrirter Schwefelsäure geschichtet. An der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten muss tiefbraune Färbung eintreten. Doch muss man einen Gegenversuch mit einer Lösung des Rückstandes in reinem Wasser anstellen, ob nicht durch Schwefelsäure allein im Rückstande vorhandene organische Stoffe braun gefärbt werden. Grössere Mengen von Salpetersäure verrathen sich übrigens auch hier durch die rothen Dämpfe.

3) Ein anderer Theil wird mit viel Wasser aufgenommen, mit einer wässrigen Lösung von Diphenylamin versetzt und mit conc. reiner

<sup>1)</sup> Vergl. Pharmaceutic. Journ. and Trans. Jg. 1870, Decemb., p. 456, Journ. de Chim. méd. Jahrg. 1868, p. 427.

Schwefelsäure unterschichtet. Salpetersäure bewirkt eine blaue Zonenreaction.

4) Ein Theil des Auszuges wird mit reinem Aetznatron im bedeutenden Ueberschusse versetzt und zur Trockne gebracht (um vorhandene Ammoniaksalze zu zerstören und Stoffe, die mit Natron Ammoniak liefern, unwirksam zu machen. Sind vom letzteren grössere Mengen vorhanden, so muss der Rückstand wieder befeuchtet, dann wieder ausgetrocknet und dies so oft wiederholt werden, bis keine Ammoniakentwicklung mehr bemerkbar), der Rückstand wird wieder in 3—4 Theilen Wasser gelöst, mit Aluminiumpulver erwärmt. Salpetersäure muss unter diesen Bedingungen zu Ammoniak umgewandelt werden, das, wo viel vorhanden, schon durch seinen Geruch, durch die Nebel, die ein mit concentrirter Salzsäure benetzter Glasstab erzeugt, durch die alkalische Reaction, die es auf feuchtes rothes Lackmuspapier ausübt, erkannt werden kann und in den kleinsten Mengen durch Phenolphthaleïn- oder Hämatoxylinpapier (vergl. §. 22) constatirt wird.

5) Eine Probe kann, wenn sie nicht allzusehr gefärbt ist, zu 2—5 Tropfen in eine wässrige Brucinlösung (1:1000) gebracht werden, unter die man concentrirte reine Schwefelsäure schichtet. An der Berührungszone eintretende rothe Färbung zeigt Salpetersäure an. Sollte die Lösung zu diesem und dem Versuche mit Eisenvitriol zu dunkel gefärbt sein, so kann man sich mitunter dadurch helfen, dass man die mit Kali gesättigte Flüssigkeit nicht zur Trockne, sondern auf ein kleines Volum verdunstet, mit absolutem Alkohol den Salpeter präcipitirt und mit diesem, nachdem er getrocknet worden, den Versuch wiederholt. Empfindlichkeitsgrenze nach Nickolson bei 0,00001 Grm. im Liter Flüssigkeit.

6) Dem Brucin ähnlich wirkt eine Lösung von schwefelsaurem Anilin (dargestellt aus 10 Tropfen käuflichen Anilins und 50 CC. verdünnter Schwefelsäure). Man wendet auf 1 Volum der Anilinlösung, in der man einen Theil des Rückstandes gelöst hat, 2 Vol. conc. Schwefelsäure an. Chlorsäure wirkt (confr. §. 271) ähnlich.

7) Von der fraglichen Substanz kann man endlich noch einen Theil mit concentrirter Schwefelsäure mengen und mit etwas Indigo-lösung zum Kochen erhitzen. Indigo muss entfärbt werden.

Alle diese Reactionen würden auch eintreten, falls statt der Salpetersäure salpetrige Säure vorhanden wäre. Diese aber bläuet auch den Jodkaliumkleister, was reine Salpetersäure oder ihre Salze nicht vermögen. Salpetrigsaure Salze geben mit löslichen Silbersalzen salpetrigsaures Silberoxyd, welches in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich ist, beim Erkalten aber grösstentheils in weissen Krystallen sich ausscheidet. Salpetrigsaures Silberoxyd ist bekanntlich auch in der Kälte leicht löslich. Vom Natriumnitrit hat Barth nachgewiesen, dass es stark giftig wirkt und in seiner Wirkungsweise an Chlor, Brom etc. erinnert.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Arch. f. exper. Pathol. und Pharm. Bd. 13. p. 133 (1881).

§. 563. Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure kann nach den im §. 562 sub. 4 benutzten Principien ausgeführt werden. Man lässt die durch Eindampfen mit überschüssigem Natron von Ammoniak befreite Substanz, nachdem sie wieder mit Wasser verdünnt und aufs Neue zur Syrupconsistenz verdunstet worden, eine Zeit lang mit Aluminiumpulver kalt in verschlossenen Gefässe stehen, versetzt dann mit Weingeist, destillirt und fängt das Destillat in Salzsäure auf. Letztere später im Wasserbade unter Zusatz von Platinchlorid zur Trockne verdunstet, liefert Ammoniumplatinchlorid, welches mit Aetheralkohol auf ein tarirtes Filter gespült und ausgewaschen, bei  $110^{\circ}$  getrocknet und endlich gewogen wird (vergl. §. 22). 100 Theile des Doppelsalzes entsprechen 28,3 Theilen Salpetersäurehydrat.

§. 564. Die in einem Objecte vorhandene freie Salpetersäure kann wie die Schwefelsäure ermittelt werden (§. 558). Ein CC. der dort empfohlenen Normal-Aetznatronlösung entspricht 0,063 Grm. Salpetersäurehydrat.

§. 565. Hat man aus dem wässrigen Auszuge nach Neutralisation mit Kali und Eindampfen durch absoluten Alkohol Salpeter füllen können, so möge man von diesem eine Probe als Corpus delicti einliefern.

§. 566. Soll man einmal nachweisen, dass ein auf der Haut entstandener gelber Flecken von Salpetersäure herstamme, so kann man sich dabei an folgende Punkte halten. Zunächst lässt ein solcher Flecken sich nicht durch Waschen mit Wasser, Alkohol, Aether oder Benzin entfernen. Auch mit Ammoniak oder Kali betupft wird er nicht schwinden, sondern dunkler orange, aber nicht roth wie Flecken von Chrysophansäure etc. werden. Namentlich tritt eine dunkelorange Färbung ein, wenn man mit einem Gemische von Kalihydrat- und Cyankaliumlösung befeuchtet, und die Stelle bei so hoher Temperatur, als sie ertragen werden kann, wiederum trocknen lässt. Eine Verwechslung mit Pikrinsäure und Stypluinsäure, die ebenfalls thierische Substanzen intensiv gelb färben, könnte vorkommen. Jodflecken sind dunkler und entfärben sich beim Betupfen mit Kali.

§. 567. Salzsäure könnte auch einmal im Gaszustande in einer Luft vorkommen. In reichlicherer Menge eingeathmet, wirkt sie heftig auf die Schleimhäute der Respirationsorgane ein und als obere Grenze der Zulässigkeit für die Luft in Fabriken bezeichnet Lehmann 0,1—0,15 pro mille (für Ammoniak 0,3—0,5 pro mille). Sie ist ausgezeichnet durch den weissen käsigten Niederschlag von Chlorsilber, den sie mit einer Lösung von salpetersaurem Silber giebt. Derselbe ist in verdünnter Salpetersäure nicht, in Aetzammoniak- und Cyankaliumlösung, auch in Lösung von unterschwefligsaurem Natron leicht löslich. Am Lichte färbt er sich bläulich. Da viele organische Stoffe ebenfalls durch Silbersalpeter präcipitirt werden und zu Irrthümern Veranlassung bieten könnten, so ist es wünschenswerth, die Salzsäure vorher von diesen möglichst zu befreien. Man kann dies

nach der in §. 554 beschriebenen Methode Vitali's ausführen. Bei der Extraction mit Alkohol (conf. den Anfang von §. 554) würde ich empfehlen, den Auszug unter Zusatz von reinem Salpeter und reinem Aetzkali zu verdunsten, den Rückstand schwach zu glühen und die hier bleibende Masse unter Zusatz von etwas Salpetersäure in kochendem Wasser zu lösen, um dann die Fällung mit Silbersalpeter vorzunehmen. Hier sind die organischen Beimengungen beseitigt. Soll die Salzsäure in Gemeinschaft mit den Chloriden in einem wässrigen Auszuge bestimmt werden, so menge man diesen mit reinem kohlen-saurem Natron, verduinste mit chlorfreiem Salpeter, verpuffe, löse den Rückstand in salpetersäurehaltigem Wasser und prüfe diese Lösung. Wegen der Gegenwart von Chloriden, die in den gewöhnlichen Untersuchungsobjecten nicht fehlen, muss, um zu sicheren Resultaten zu gelangen, die Menge des Chlorsilbers quantitativ bestimmt werden. Nur wenn ein Object (Magenwandung, Mageninhalt, Erbrochenes, Harn) verhältnissmässig viel mehr Chlor erkennen lässt, als es im normalen Zustande führt und wenn die übrigen pathologischen Veränderungen nicht fehlen, kann man mit einiger Sicherheit die Ver-giftung mit Salzsäure als erwiesen betrachten (vergl. §. 29).

In Luftgemengen kann man die Salzsäure durch ihren charakteristischen Geruch und ihre saure Reaction auf feuchtes Lackmuspapier, ferner durch die Nebel, die ein mit Aetzammoniakflüssigkeit benetzter Glasstab in solchem Luftgemenge und dem käsigen Ueberzuge, welchen die Säure auf einem mit Silberlösung benetzten Glasstabe hervorruft, erkennen. Wird diese Luft durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet, so entsteht auch hier der käsige Niederschlag von Chlorsilber.

§. 568. Salzsäure und Chloride bringen auch in den Lösungen des salpetersauren Quecksilberoxyduls und in nicht zu verdünnten Lösungen von essigsäurem Bleioxyd weisse Niederschläge hervor, von denen der Bleiniederschlag krystallinisch und in kochender Salzsäure löslich ist, beide aber in Ammoniak unlöslich sind.

Wird ein trockenes Chlorid mit saurem chromsaurem Kali innig gemengt, dann mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so entweichen gelbbraunrothe Dämpfe, welche in Wasser löslich sind und mit Ammoniak gelbe Lösung geben, in der Chromsäure nachgewiesen werden kann. Vergl. auch §. 554.

Chlorwasserstoff ist für gewöhnlich ein farbloses Gas, stechend sauer. Wasser und Alkohol lösen ihn sehr leicht. Die Lösung in Alkohol wandelt sich allmählig in Aethylchlorid um. Die wässrigen Lösungen, für gewöhnlich als „Salzsäure“ bezeichnet, sind farblos (käufliche Salzsäure durch Eisenchlorid gelblich gefärbt). Beim Zusammenkommen mit den meisten Basen liefert Salzsäure Chloride, die fast durchgängig in Wasser löslich sind (Ausnahmen die schon erwähnten Salze: das Quecksilberchlorid und die Verbindungen mit Blei und Silber). (Arsengehalt der käuflichen Salzsäure!)

§. 569. Die quantitative Bestimmung der Salzsäure geschieht so, dass man den Silberniederschlag aus einer bekannten Menge des Objectes (vorher verpufft) auf einem tarirten Filter sammelt

auswäscht, bei 120° trocknet und wägt. 100 Theile desselben entsprechen 25,44 Theilen Salzsäure oder der ihr äquivalenten Menge Chlor.

§. 570. Für die Ermittlung der noch vorhandenen freien Säure dienen dieselben Gesichtspunkte, wie für die der Schwefelsäure (§ 558). Ein CC. der Normal-Natronlösung entspricht 0,0365 Grm. Salzsäure.

### Phosphorsäure.

§. 571. Für die concentrirte Phosphorsäure kann im Ganzen manches von dem für Schwefelsäure Gesagten gelten. Sie wirkt fast ebenso stark zerstörend auf die Schleimhäute, wird wie die Schwefelsäure sehr schnell resorbirt und findet sich wie diese an Basen gebunden im Harn wieder. Dabei ist aber auch für sie beachtenswerth, dass sie in verdünntem Zustande unschädlich<sup>1)</sup> und dass sie einen wesentlichen Bestandtheil des thierischen und pflanzlichen Körpers repräsentirt, der kaum irgend einem Theile desselben mangelt. Mag es deshalb möglich sein, dort, wo von der zur Vergiftung benutzten Masse ein Theil übrig geblieben ist, wo sofort ein Theil des Giftes ausgespien oder erbrochen worden, mit einiger Sicherheit dasselbe zu constatiren, so wird man doch kaum zum gewünschten Ziele gelangen, wenn diese Objecte fehlen. Selbst im Harn müsste sich schon die Menge der Phosphorsäure sehr gehäuft haben, bevor man mit Sicherheit behaupten dürfte, dass sie die Vergiftung veranlasst habe.

§. 572. Die Nachweisung der Phosphorsäure braucht ebenfalls nur versucht zu werden, wenn stark saure Reaction vorhanden ist. Die freie Säure lässt sich durch Digestion mit Wasser oder besser Alkohol dem Objecte entziehen. Ueber Bestimmung der Gesamtmenge der freien und gebundenen Phosphorsäure, namentlich bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen (und Thonerde) ist bereits beim Eisen (§. 483 und 487) und Aluminium (§. 504 und 509) das Erforderliche mitgetheilt. Man würde das Object durch Verbrennen für sich oder mit Zusatz von Salpeter zerstören, aus dem Rückstande durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure die Phosphate ausziehen. Da in den meisten Fällen Eisen (und Thonerde) in geringer Menge vorhanden sein werden, so kann man aus dem Auszuge nach Zusatz von Weinsäure, durch Chlorammonium, schwefelsaure Magnesia und Ammoniak sogleich als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia präcipitiren. Wenn dieses Präcipitat zur quantitativen Bestimmung dienen soll, so muss es mit Ammoniakwasser (1 Theil officinelle Ammoniakflüssigkeit auf 3 Theile destillirtes Wasser) ausge-

<sup>1)</sup> Vergl. Hünefeld in Horn's Arch. f. med. Erf. 1830. p. 861. — Weigel in Caspar's Wochenschr. 1844. p. 455. — Wöhler und Frerichs in Annal. d. Chem. u. Ph. Bd. 45, p. 347. — Schuchardt in der Zeitschr. f. rat. Med. Bd. 7, p. 235 und Person in Annal. d'Hygiène 1859. II. Sér. T. 12, p. 374.

waschen, der Niederschlag getrocknet, gegläht und gewogen werden. 100 Theile der nach dem Glühen hinterbleibenden pyrophosphorsauren Magnesia entsprechen 63,96 Theilen Phosphorsäure. (Das Waschwasser kann später gemessen und für je 54 CC. 0,001 Gramm pyrophosphorsaure Magnesia zugezählt werden.) Dass übrigens auch die Arsensäure mit Magnesiainxur ähnlichen Niederschlag als Phosphorsäure giebt, ist schon früher besprochen worden (§. 361).

§. 573. Der Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia soll, wenn er aus nicht zu concentrirter Lösung gefallen ist, nach einigen Stunden körnig krystallinisch sein. Er muss sich in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure wieder lösen. Solch eine (verdünnte) Lösung soll

1) mit molybdänsaurem Ammoniak und Salpetersäure nach einigem Erwärmen auf 40° einen gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak liefern, der in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist, aber nur dort Werth hat, wo man von der Abwesenheit von Kiesel- und Arsensäure überzeugt ist.

2) Die salz- oder salpetersaure Lösung, mit so viel essigsäurem Natron, dass alle Salz- oder Salpetersäure an Natron gebunden wird, dann mit essigsäurem Uranoxyd und etwas concentrirter Lösung von essigsäurem Natron versetzt, im Wasserbade eine Zeit lang erwärmt, muss einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd geben.

3) Mit wenig Eisenchlorid (so viel, dass nur die zur Bildung von phosphorsaurem Eisenoxyd nöthige Menge vorhanden) muss in der, mit Natriumacetat bis zur Sättigung der Mineralsäure versetzten Flüssigkeit in der Kälte ein gelbweisser Niederschlag erfolgen.

4) In der salpetersauren Lösung darf endlich, wenn man dieselbe mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, erst dann ein gelber Niederschlag eintreten, wenn man mit Ammoniak genau neutralisirt hat. Dieser Niederschlag ist sowohl in überschüssigem Ammoniak, als in verdünnter Salpetersäure löslich.

§. 574. Auf die anderen Modificationen der Phosphorsäure (Pyro- und Metaphosphorsäure) brauchen wir hier nicht weiter einzugehen, da sie bei längerer Digestion mit wässrigen Flüssigkeiten beide in gewöhnliche Phosphorsäure umgewandelt werden. In Bezug auf die Metaphosphorsäure will ich nur bemerken, dass sie in ihrer Wirkung auf Albuminate, welche letztere sie coagulirt, von den beiden anderen Modificationen abweicht und dass sie, wenn sie wirklich in den Darmtractus gelangt, wahrscheinlich energischer giftig wirkt, als diese.

#### Essigsäure.

§. 575. Essigsäure ist durch den charakteristischen Geruch, den sie im freien Zustande besitzt, leicht zu erkennen.

Im Thierkörper wird die Essigsäure ziemlich schnell zersetzt, ein Uebergang in den Harn findet nicht statt. Dagegen kann im

Thierkörper Essigsäure vorübergehend als Zersetzungsproduct auftreten. Es erschweren diese Umstände den chemischen Nachweis dieser Säure und es ist von pathologischen Veränderungen, die sie veranlasst, so wenig für sie speciell Charakteristisches bekannt (bei Anwendung sehr concentrirter Säure könnte allenfalls die gallertartige Erweichung der Wandungen des Magens und Oesophagus Beachtung finden), dass man vorläufig nur dann mit Sicherheit über ihre Gegenwart aussagen kann, wenn man sie im Erbrochenen etc., oder in Ueberbleibseln der genommenen Speisen etc. in grosser Menge und in ziemlich concentrirtem Zustande darthun kann.

§. 576. Durch Destillation kann sie aus solchen Objecten, in denen sie frei vorhanden ist, abgeschieden werden (§. 29). Erfolgt dieselbe unter Zusatz von etwas Schwefel- oder Phosphorsäure, so würde auch die bereits durch Basen neutralisirte Säure frei werden. Die Untersuchung auf Essigsäure kann mit der auf Alkohol, Aether, Nitrobenzin etc. vereinigt werden. Will man Destillation vermeiden, so ist ebenfalls die Extraction mit Alkohol zu empfehlen. Uebrigens kann man Anfangs durch Digestion mit Alkohol die freie Säure, nebst einigen in Alkohol löslichen Salzen der Essigsäure (Kalisalzt etc.) anziehen und den Rückstand des neutralisirten und dann verdunsteten alkoholischen Auszuges später der Destillation mit Phosphorsäure unterwerfen. Man würde dann die Säure reiner gewinnen.

§. 577. Die stärkste Essigsäure erstarrt zwischen  $0^{\circ}$  und  $-8^{\circ}$  zu krystallinischen Massen, welche erst bei  $+17^{\circ}$  schmelzen. Sie siedet bei  $120^{\circ}$  und hat ein spec. Gewicht von 1,0531. Mit Wasser und Alkohol ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Beim Verdünnen mit Wasser steigt das spec. Gewicht bis 1,0728 (80% Hydrat) und fällt auf Zusatz von mehr Wasser allmählig wieder. Essigsäure hat den bekannten charakteristischen Geruch und Geschmack, ihre Lösungen reagiren sauer. Ihre Salze sind meistens in Wasser löslich, das Kalisalz auch in Alkohol sehr leicht löslich. Das Kalk-, Baryt-, Bleisalz geben trocken destillirt Aceton.

#### Reactionen:

1) Wird ein Theil des nach §. 576 erhaltenen Destillates mit etwas Eisenchlorid versetzt, so muss eine blutrothe Färbung in der Flüssigkeit eintreten, die auf Zusatz von einigen Tropfen Aetzammoniak (nur so viel, dass gerade das Chlor des Eisenchlorides dadurch gesättigt werden kann, aber freie Essigsäure in der Flüssigkeit bleibt) noch intensiver wird. Beim Kochen letzterer Flüssigkeit, in der nur freie Essigsäure, aber keine freie Mineralsäure mehr vorhanden sein darf, scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat ab. Wird die kalte rothbraune Lösung des essigsäuren Eisenoxydes mit Salpetersäure versetzt, so wird sie hellgelb.

2) Ein Theil des Destillates kann mit Natron genau gesättigt, dann getrocknet werden. Das so entstehende essigsäure Natron muss bei trockenem Erhitzen mit arseniger Säure den Geruch des Kakodyls erkennen lassen.

3) Ein anderer Theil des essigsäuren Natrons, mit etwas Alkohol und Schwefelsäure erwärmt, wird den charakteristischen Geruch des Essigäthers zeigen.

4) Das essigsäurehaltige Destillat darf mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, oder doch nur in sehr concentrirter Lösung perlmutterglänzende Krystalle geben. Beim Erhitzen mit dem Reagens darf keine Reduction zu Silber erfolgen (Unterschied von Ameisensäure).

5) Concentrirte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul muss glimmerartig krystallinischen Niederschlag liefern, der beim Erwärmen von abgeschiedenem Quecksilber grau wird.

§. 578. Die im Destillate vorhandene, oder durch Alkohol ausgezogene freie Essigsäure kann durch Titriren mit Natronlauge festgestellt werden. Jeder CC. der Normal-Natronlösung (§. 558) entspricht 0,06 Grm. Essigsäurehydrat.

#### Weinsäure und Citronensäure.

§. 579. Weinsäure wird ebenfalls grösstentheils im Thierkörper zersetzt; nur sehr geringe Mengen derselben hat man als weinsaures Salz im Harn wiedergefunden. Auch sie dürfte, wie früher gesagt, nur in sehr grossen Gaben tödtliche Wirkung haben, was in noch höherem Maasse von ihren sauren Salzen, namentlich dem sauren weinsauren Kali gesagt werden kann. Es müsste auch bereits die Gegenwart sehr grosser Mengen der Säure, oder ihrer Salze, in einem Objecte dargethan werden, bevor man auf geschehene Vergiftung schliessen könnte. Kleine Mengen dieser, in den meisten Pflanzensäften vorkommenden, Säure oder ihrer Salze gelangen fast täglich in unsern Körper.

Auch für diese Säure gilt hinsichtlich der Chancen, die der Chemiker für ihre Nachweisung besitzt, das bei der Essigsäure Gesagte. Sie braucht ebenfalls nur aufgesucht zu werden, wenn schon anderweitige Anzeichen für einen Verbrauch grösserer Dosen vorliegen.

§. 580. Die Abscheidung der Weinsäure ist insofern erschwert, als diese Säure zu den sogenannten nicht flüchtigen gehört. Will man sie aufsuchen, so muss das Object fast ausgetrocknet und dann mit starkem Weingeist (90%<sub>0</sub> Tr.) ausgekocht werden. Der alkoholische Auszug wird durch Verdunstung auf  $\frac{1}{6}$  Vol. gebracht, der Rückstand in 2 Theile getheilt, ein Theil mit kohlen-saurem Kali genau neutralisirt, der zweite späterhin zugesetzt und die Flüssigkeit, nachdem ihr aufs Neue etwas absoluter Alkohol zugesetzt worden, mehrere Stunden an einen kalten Ort gestellt. Das saure Kalisalz der Weinsäure muss sich nach Verlauf dieser Zeit, da es in alkoholischen Flüssigkeiten sehr schwer löslich ist, als krystallinischer Niederschlag abgesetzt haben. Letzterer wird auf dem Filtrum gesammelt, mit Weingeist (von etwa 60%<sub>0</sub>) ausgewaschen.

§. 581. Er kann theilweise als Corpus delicti aufbewahrt, theilweise zu folgenden Identitätsreactionen benutzt werden:

1) Ein Theil des sauren Kalisalzes erhitzt, liefert den Geruch

des verbrannten Zuckers (Caramel). Es hinterbleibt ein Rückstand von kohlen saurem Kali.

2) Ein anderer Theil durch Neutralisation mit kohlen saurem Kali (Ueberschuss zu vermeiden) in das leicht lösliche neutrale Kalisalz umgewandelt, muss Kalkwasser schon in der Kälte präcipitiren, ebenso in den Lösungen von Chlorcalcium, Chlorbaryum, essigsäurem Bleioxyd weisse Niederschläge hervorbringen. Der Niederschlag in Kalkwasser ist in Chlorammoniumsolution löslich, auch Essigsäure und verdünnte Alkalien lösen ihn; Gypslösung fällt Lösungen neutraler weinsaurer Salze nur allmählig.

3) Die nach 2. dargestellte Lösung des neutralen Kalisalzes wird auf Zusatz von Alkohol nicht getrübt. Gibt man aber Essigsäure hinzu, so entsteht bald ein krystallinischer Niederschlag von saurem Tartrat.

4) Saures chromsaures Kali wird durch Weinsäure schon in der Kälte allmählig zu grünem Chromoxydsalz reducirt. Salpetersaures Silberoxyd giebt weissen, beim Kochen schwarz werdenden Niederschlag. Goldchlorid wird in der Wärme reducirt.

Will man einen Theil der Weinsäure als solche gewinnen, so zerlegt man das Kalksalz mit verdünnter Schwefelsäure (1:4 Wasser), wobei aber Ueberschuss der letzteren zu vermeiden ist. Man fügt Alkohol zu, filtrirt den entstandenen Gyps ab und verdunstet das Filtrat zur Trockne (vergl. auch §. 586).

Weinsäure krystallisirt in farblosen rhombischen Krystallen ohne Krystallwasser. Sie ist in Wasser leicht löslich. Ihre wässrige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer. Auch in Alkohol ist Weinsäure löslich, in Aether sehr schwer löslich. Dass sie aus saurer, nicht aus alkalischer wässriger Lösung durch Amylalkohol ausgeschüttelt werden kann, ist bereits bei den Alkaloiden erwähnt worden.

Mit den meisten Basen giebt Weinsäure neutrale und saure Salze. Wichtig ist das saure Kalisalz seiner Schwerlöslichkeit halber.

§. 582. Die oben beschriebene Abscheidungsmethode ist nur brauchbar, um die freie Säure aufzusuchen. Bei Vergiftungen mit Weinstein wäre zu versuchen, einen Theil des Salzes durch Abschleimmen zu gewinnen; will man es dem Objecte vollständig entziehen, so wird es am besten sein, mit Wasser unter Zusatz von Alkali zu extrahiren und aus dem etwas eingeeengten Auszuge des neutralen Tartrates später durch Essigsäure wieder saures Kalisalz zu fällen.

Das saure Kalisalz krystallisirt in farblosen, harten, 2- und 2gliedrigen Krystallen. Es ist in 240 Theilen kalten und 15 Theilen kochenden Wassers löslich.

Das neutrale Kalisalz wird in farblosen Krystallprismen gewonnen, die etwas hygroskopisch und im gleichen Gewichte kalten Wassers löslich sind.

Weinsaures Natron-Kali krystallisirt in grossen, farblosen rhombischen Krystallen mit 4 Mol. Krystallwasser. Beim Glühen hinterlässt es ein Gemenge von kohlen saurem Natron und kohlen saurem Kali. Es ist in 2 Theilen kalten, in  $\frac{1}{2}$  Theil warmen Wassers löslich.

Boraxweinstein ist farblos, amorph, hygroskopisch (der französische nicht), in Wasser leicht, in Weingeist nur theilweise löslich. Die wässrige Lösung schmeckt säuerlich und röthet Lackmus. Seine mit Essigsäure ange-

säuerte Lösung, mit Fluorkalium versetzt, giebt einen Niederschlag von Weinstein, während sich in der überstehenden Flüssigkeit Borfluorkalium befindet. Beim Verbrennen mit Schwefelsäure zeigt er die grüne Borflamme.

Weinsaures Ammoniak-Kali ist leicht löslich, wird beim Erwärmen leicht zersetzt, indem Ammoniak abdunstet.

Von einigen anderen weinsauren Salzen ist schon früher gesprochen worden.

Die Traubensäure, ebenfalls in manchen sauren Pflanzensäften vorhanden, gleicht in den meisten Reactionen der Weinsäure, doch ist ihr Kalkwasserniederschlag in Chlorammoniumsolution unlöslich.

§. 583. Citronensäure ist nach innerlichem Gebrauche noch nicht im Harne aufgefunden worden; im Uebrigen gilt für sie das von Weinsäure Gesagte. Auch sie ist in vielen sauren Pflanzensäften vorhanden.

§. 584. Ebenso ist auch sie eine der sogenannten nicht flüchtigen organischen Säuren. Ihre Abscheidung kann ebenfalls durch Extraction mit Weingeist erfolgen, doch kann man die weitere Reinigung nicht mit Hilfe des Kalisalzes bewerkstelligen. Es wird zur Anstellung der Reactionen, wenn wirklich eine Vergiftung mit dieser Säure vorliegt, bei der sie immerhin in recht grossen Dosen angewendet sein muss, genügen, den alkoholischen Auszug zur Trockne zu bringen und die Citronensäure aus dem Rückstande durch Wasser auszuziehen.

§. 585. Citronensäure krystallisirt in farblosen geraden rhombischen Prismen. Sie löst sich in gleichen Gewichtstheilen kalten und in  $\frac{1}{2}$  Gewichtstheil warmen Wassers. In Alkohol ist sie schwerer, in Aether leicht löslich. Ihr Verhalten gegen Amylalkohol gleicht dem der Weinsäure, auch durch Aether wird sie ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer.

Von den Salzen der Citronensäure sind die wichtigsten schon genannt.

Reactionen:

1) Ein Theil des filtrirten wässrigen Auszuges (§. 584) darf, mit so viel Kalkwasser versetzt, dass alkalische Reaction eintritt, in der Kälte nicht präcipitirt werden, wohl aber muss beim Kochen der Flüssigkeit ein weisser Niederschlag entstehen. Letzterer ist in verdünnter Kalilauge und in Kupferchloridsolution löslich.

2) Chlorcalcium fällt nur in sehr concentrirten (vorher durch eine Base neutralisirten, aber nicht übersättigten) Lösungen. Der Niederschlag ist in Kalilauge löslich.

3) Ein anderer Theil wird aus mässig concentrirter Lösung durch essigsames Bleioxyd weiss gefällt. Silbersalpeter bewirkt einen, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag.

4) Schwefelsaures Kali bringt nicht, wie es in den Lösungen der freien Weinsäure geschieht, einen Niederschlag hervor.

5) Baryumacetat fällt nach Zumischen von 2 Vol. Weingeist (96 $\frac{0}{10}$ ) citronensauren Baryt. Aus concentrirter Wasserlösung wird durch überschüssiges Baryumacetat (ohne Weingeist) beim Erhitzen auf dem Wasserbade allmählig krystallinisches Baryumcitrat gefällt.

6) Ammoniumcitrat, in Wasserlösung 6 Stunden lang bei ca.  $110^{\circ}$  in zugeschmolzener Röhre erhitzt, dann in flacher Schale der Luft und dem Lichte ausgesetzt, giebt blaue Abscheidungen. (Aconitssäure verhält sich ebenso.)

§. 586. Um freie Citronensäure, die man als *Corpus delicti* benutzen kann, zu erlangen, fälle man den ersten Auszug durch längeres Kochen mit kohlensaurem Kalk, filtrire den citronensauren Kalk warm ab, zersetze ihn mit Schwefelsäure und verfare im Uebrigen wie bei der Weinsäure (§. 581). Oder man fälle mit essigsaurem Bleioxyd, suspendire den genügend ausgewaschenen und noch feuchten Niederschlag in Wasser, leite Schwefelwasserstoff ein, bis alles Blei in Schwefelblei umgewandelt, filtrire dieses ab und verdunste das Filtrat. (Auch Weinsäure kann so isolirt werden.)

### Oxalsäure.

§. 587. Vergiftungen<sup>1)</sup> mit dieser Säure kommen häufiger vor, als solche mit den letztbesprochenen organischen Säuren. Es wirkt eben nicht nur die Säure selbst giftig, sondern auch ihre Salze theilen die schädlichen Eigenschaften derselben. Als Verbindungen der Oxalsäure, die ihrer technischen Verwerthung halber einmal zu Vergiftungen Anlass geben könnten, sind das saure und übersaure Kalisalz zu nennen. (Blaue Tinte aus Berlinerblau und Oxalsäure; Gehalt der sogenannten Alizarintinte an Oxalsäure.) Vergiftungen mit Oxalsäure selbst sind auch beim Menschen beobachtet worden, namentlich da die Säure häufiger mit Bittersalz verwechselt und statt seiner als Medicament genommen worden.

§. 588. Der Uebergang sowohl der Säure als ihrer löslichen Salze ins Blut erfolgt sehr schnell. In der Leiche eines Mannes, der innerhalb 10 Minuten durch Oxals. getödtet war, fand Reinke 6 Grm. derselben vor. Die Untersuchung der Substanz des Magens, Darms und Oesophagus ergab  $0,1018\frac{0}{10}$  derselben an Oxalsäure, die der Leber  $0,937\frac{0}{10}$ , des Herzblutes  $0,0241\frac{0}{10}$ , des Harnes  $0,0189\frac{0}{10}$ , des Herzens  $0,0058\frac{0}{10}$ , der Nieren  $0,005\frac{0}{10}$ . Eine theilweise Ausscheidung der Oxalsäure durch den Harn ist nachgewiesen.<sup>2)</sup> Bei Anwendung der Säure selbst tritt häufiger noch Gastroenteritis hinzu, die aber, da der Tod schnell erfolgt, selten zu bedeutender Höhe gesteigert ist. In den Nieren fanden Kobert und Küssner Einlagerung

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Amer. Apoth.-Ztg. Jg. 1884, No. 2 und Jahresb. f. Pharm. und Toxicol. Jg. 1880, p. 247; Reinke, Pharm. Ztg. Jg. 1882, p. 757; Schmiedel. Blätt. f. ger. Med. Jg. 33, p. 121.

<sup>2)</sup> Vergl. Buchheim: „Ueber den Uebergang einiger organ. Säuren in den Harn.“ Arch. f. phys. Heilk. 1857, p. 127. Ueber Gehalt normalen Harnes an Oxalsäure vergl. Fürbringer, D. Arch. f. klin. Med. Bd. 18, p. 143 (1877). Ueber Vorkommen von Alloxanthin im Harn einer mit Oxalsäure Vergifteten Vyvere in Bullet. de l'Acad. roy. de Belg. T. 10 (1876). Kobert und Küssner fanden im Harn eine reducirende Substanz und fast regelmässig Albumin, Cylinder und Oxalatkryalle.

von Oxalatkristallen in die Harnkanälchen.<sup>1)</sup> Auch Oxalsäure ist übrigens einer derjenigen Körper, die im thierischen Körper entstehen können (oxalsaurer Kalk im Harn, Maulbeersteine) und die wir mit der Nahrung (Sauerampfer etc.) in uns aufnehmen.

§. 589. Zur Nachweisung der Oxalsäure extrahirt man ebenfalls einen Theil des Objectes (Speisereste, Erbrochenes, Mageninhalt, Harn, allenfalls Blut und blutreiche Organe), nachdem es im Wasserbade ausgetrocknet worden<sup>2)</sup>, mit kochendem Alkohol, dem man aber etwas Salzsäure zusetzt. Die Extraction kann 1—2mal mit neuen Mengen Alkohol wiederholt werden. (Der unlösliche Rückstand wird, um auch noch vorhandenes saures oxalsaures Kali, welches in Alkohol unlöslich ist, zu gewinnen, später mit Wasser ausgekocht.) Die filtrirten Alkoholauszüge werden durch Destillation im Wasserbade zur Trockne gebracht, der trockne Rückstand in Wasser aufgenommen. Auch hier schreibt Roussin Behandlung mit Chinin vor (§. 554) und später Zersetzung durch Kalksalze. Aus dem Kalkoxalat macht er die Säure durch Schwefelsäure frei.

§. 590. Die filtrirte wässrige Lösung dient zu folgenden Reactionen:

1) Mit Ammoniak genau neutralisirt, giebt sie auf Zusatz von Chlorcalcium einen weissen, pulverförmigen, in Essigsäure unlöslichen, in Salzsäure löslichen Niederschlag, der aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak wieder gefällt wird. Dieser Niederschlag abfiltrirt und bei Luftabschluss schwach gegläht, muss, ohne sich zu schwärzen, in kohlen-sauren Kalk verwandelt werden. Kalkwasser (Unterschied von Citronensäure) und Gypswasser (Unterschied von Weinsäure) werden durch freie Oxalsäure gefällt. Diese Niederschläge, sowie der durch Chlorcalcium entstandene, sind auch in Chlorammonium unlöslich.

2) Salpetersaures Silberoxyd fällt weissen Niederschlag, in Salpetersäure leicht löslich. Derselbe bräunt oder schwärzt sich beim Erhitzen in der Flüssigkeit nicht, wohl aber explodirt er, wenn er im trockenen Zustande erhitzt wird.

3) Aus einer Lösung von Goldchlorid fällt Oxalsäure beim Kochen metallisches Gold in gelbrothen Flittern.

4) Eine Lösung von übermangansaurem Kali wird bei Gegen-

<sup>1)</sup> Wenn Onsum die Wirkung auf die Entstehung unlöslichen oxalsauren Kalkes im Blute und Verstopfung der feinen Lungencapillaren zurückführen will (Virchow's Archiv, Bd. 28, p. 233), so wird dem von Cyon (Archiv für Anatomie und Physiologie. Jahrg. 1866. p. 196) widersprochen. Vergiftung am Menschen v. N. Repert. f. Pharm., Bd. 17, p. 380. — Tardieu-Roussin behaupten, dass sich die Vergift. mit Sauerkleesalz der Kaliumintoxication anschliesst. Kobert und Küsnier, desgl. Koch bestreiten, dass die Oxalsäure ein Herzgift sei. O. wirke, abgesehen von der localen Aetzung, vorzugsweise auf das Centralnervensystem. Jahresb. f. Ph. und Toxic. Jg. 1879, p. 254.

<sup>2)</sup> Man kann die Untersuchung mit dem Destillationsrückstande vornehmen, der früher zur Prüfung auf Alkohol, ätherische Oele etc. gedient hat.

wart von etwas reiner verdünnter Schwefelsäure durch Kochen mit Oxalsäure entfärbt.

5) In einer Lösung von neutralem oder basisch essigsaurem Bleioxyd bringt Oxalsäure weisse Niederschläge ihres Bleisalzes hervor. Dieselben können zur Reindarstellung der Oxalsäure dienen. Man suspendirt sie, nachdem sie völlig ausgewaschen worden, in Wasser und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Nach einigem Stehen in verschlossenem Gefässe wird das entstandene Schwefelblei abfiltrirt, die wässrige Lösung der Oxalsäure im Wasserbade verdunstet. So dargestellt, muss die Oxalsäure als farblose oder schwach gefärbte Krystallmasse des monoklinoëdrischen Systems zurückbleiben, die in Wasser und in Alkohol löslich ist und deren Lösungen Lackmus stark röthen. Werden die lufttrocknen Krystalle für sich erwärmt, so zerfallen sie theilweise zu Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, theilweise verflüchtigen sie sich unzersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfallen sie geradcaus in die obengenannten Zersetzungsprodukte. Oxalsäure kann durch Aether und Amylalkohol aus ihren (sauren) wässrigen Lösungen ausgeschüttelt werden.

§. 591. Als *Corpus delicti* reicht man bei einer Vergiftung mit Oxalsäure einen Theil des Kalkniederschlags ein, oder, falls die Reinigung der Säure selbst gelungen sein sollte, einen Theil dieser.

§. 592. Die quantitative Bestimmung der Oxalsäure geschieht dadurch, dass man den aus einer gewogenen Menge, wie oben gezeigt, dargestellten oxalsauren Kalk abfiltrirt, trocknet, und nachdem das Filter für sich verbrannt worden, mit der Filterasche gelinde glüht. Aus der erhaltenen Menge von kohlensaurem Kalk berechnet man die Quantität der Oxalsäure. 100 Theile desselben entsprechen 90 Theilen wasserfreien Oxalsäurehydrates, oder 126 krystallisirter Oxalsäure. Da bei etwas zu starkem Glühen leicht ein Theil der Kohlensäure entweicht, so thut man besser, nach starkem Glühen auf dem Gebläse als Aetzkalk zu wägen. 100 Theile desselben entsprechen 160,7 Theilen des Oxalsäurehydrates oder 225 Theilen krystallisirter Säure.

#### M e k o n s ä u r e .

§. 593. Ueber die Wirkungen der Mekonsäure sind noch keine Erfahrungen gesammelt; Vergiftungen mit Mekonsäure sind nicht beobachtet. Was ihre Aufnahme hier veranlasst, ist das Vorkommen der Säure im Opium und der Umstand, dass uns, wo Opiumalkaloide nachgewiesen worden, die geschehene Nachweisung der Mekonsäure gestattet, mit einiger Wahrscheinlichkeit auf eine Vergiftung mit Opium oder einem pharmaceutischen Präparate aus demselben (*Extractum, Acetum, Tinctura Opii etc.*) zu schliessen.

§. 594. Auch bei der Untersuchung auf diese Säure ist es zweckmässig, mit salzsäurehaltigem Alkohol das Object (kalt) zu extrahiren, so wie dies bei der Oxalsäure besprochen worden. Die

alkoholischen Auszüge werden im Wasserbade destillirt, bis etwa  $\frac{1}{6}$  der Flüssigkeitsmenge zurückgeblieben, abgekühlt, filtrirt, das Filtrat im Wasserbade vollständig zur Trockne verdunstet (um alle flüchtigen Säuren, die etwa noch vorhanden sein könnten, namentlich Essigsäure und Ameisensäure, fortzuschaffen). Der trockene Rückstand wird in siedendem Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat kann durch Schütteln mit Benzin von manchen färbenden Stoffen befreit werden (Mekonsäure geht nicht in letztere Flüssigkeit über). Die wässrige Flüssigkeit wird später zum Sieden erhitzt und mit Magnesia neutralisirt, die kochend-heiss filtrirte Flüssigkeit, wenn nöthig, auf ein kleines Volum verdunstet.

§. 595. Nach dem Erkalten muss diese Lösung der mekonsauren Magnesia durch Eisenchlorid intensiv blutroth gefärbt werden. Die Färbung darf weder auf Zusatz von Salzsäure, noch beim Erhitzen schwinden (Unterschied von Essigsäure). Auch beim Zusatz von Goldchlorid darf sie nicht aufgehoben werden (Unterschied von Rhodanwasserstoffsäure). Dagegen lässt Zinnchlorür, weil es das Eisenoxyd in Oxydul reducirt, die Färbung schwinden, die auf Zusatz von salpetriger Säure sogleich wieder hervortritt. Durch Bleizucker wird die Mekonsäure weiss gefällt, durch salpetersaures Silberoxyd weiss, letzterer Niederschlag wird beim Erwärmen gelb. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt weiss, salpetersaures Quecksilberoxyd gelblich. Falls beim Verdunsten des Salzsäure-Auszuges die Mekonsäure zu Comensäure verwandelt sein sollte, so hindert diese den Eintritt der wichtigsten Reaction mit Eisenoxydsalzen nicht. Wollte man versuchen, einen Theil der Mekonsäure unzersetzt zu gewinnen, etwa um dieselbe als *Corpus delicti* zu benutzen, so kann man das Object mit Wasser unter Zusatz von nicht mehr Salzsäure, als gerade zu saurer Reaction der Flüssigkeit hinreicht, kalt ausziehen. Aus dem sauren wässrigen Auszuge kann ein Theil der Mekonsäure durch Ausschütteln mit Amylalkohol gewonnen werden (§. 247). Der Amylalkoholauszug muss mit reinem Wasser gewaschen, dann verdunstet werden. Der Rückstand wird mit kochendem Wasser ausgezogen, welches Mekonsäure löst, der filtrirte Auszug wieder im Wasserbade verdunstet. Der so gewonnene Rückstand kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Vergl. Tidy in der Med. Times. Jahrg. 1868, Mai 6.

Mekonsäure krystallisirt in farblosen Krystallschuppen mit drei Mol. Krystallwasser, die sie bei 100° abgibt; bei 150° schmilzt sie. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in siedendem leicht löslich. Alkohol löst leicht, Aether schwer.

In Leichen bleibt Mekonsäure nur kurze Zeit unzersetzt.

### Trinitrophenol.

§. 596. Trinitrocarbolsäure (Pikrinsalpetersäure, Pikrinsäure, Kohlenstickstoffsäure, Welter'sches oder Indigo-Bitter), welche namentlich in der Färberei benutzt wird, ist hie und da zum Färben von

Macaroni, Confituren<sup>1)</sup>, ihres bitteren Geschmacks halber aber auch als Zusatz zum Biere verwendet worden.<sup>2)</sup> Zu medicinischen Zwecken ist das Kalisalz versucht worden.

Die Pikrinsäure verbreitet sich, innerlich angewendet, sehr bald durch den Körper, was aus der intensiv gelben, scheinbar icterischen Färbung, welche sich auf der Körperoberfläche zeigt, und einer gleichen Färbung, welche man am Muskelfleische beobachtet, hervorgeht. Dass es sich hier in der That um Ablagerung von Pikrinsäure und nicht um Vorhandensein von Gallenbestandtheilen handelt, lässt sich chemisch darthun. Auch der Darmtractus zeigt überall, wohin das Gift gelangte, die gelbe Färbung. Nur wo diese Färbung vorhanden, hat man Veranlassung auf Pikrinsäure zu untersuchen. Es gelingt sowohl aus dem Magen, als aus dem oberen Theile des Darmes, aus der Leber und dem Blute (Lunge, Herz) das Gift wieder zu gewinnen. Auch im Harn, der vor dem Tode entleert war und oft sehr dunkel gefärbt erscheint, lässt es sich darthun. Ueberhaupt hat Erb nachgewiesen, dass bei Anwendung nicht tödtlicher Dosen der grössere Theil des Giftes wieder durch den Harn aus dem Körper fortgeschafft werde. Bei Anwendung tödtlicher Dosen findet eine Zerstörung der rothen Blutkörperchen statt.

§. 597. Um Pikrinsäure in Körpertheilen aufzusuchen, verfare ich so, dass ich das Object, wenn nöthig zerkleinert, mit salzsäurehaltigem Weingeist auskoche. Die Lösung wird im Wasserbade verdunstet, der Rückstand in kochendem Wasser aufgenommen, filtrirt und mit wenig Salzsäure versetzt. In diese Lösung gelegte weisse Wolle nimmt nach kurzer Zeit eine schöne gelbe Färbung an, die durch Auswaschen mit Wasser nicht entfernt werden kann, namentlich wenn man während der Einwirkung auf 60—80° erwärmt hat. Wo man Bier auf Pikrinsäure untersuchen will, thut man gut, dasselbe zuerst zu dicker Syrupconsistenz zu verdunsten und den Rückstand in 4—5 Vol. starken Alkohols (90—94<sup>o</sup>/<sub>o</sub>) zu giessen, welchen man mit Schwefelsäure angesäuert hat. Die Flüssigkeit wird, nachdem sie etwa 24 Stunden einer niedrigen Temperatur ausgesetzt worden, filtrirt, vom Filtrate der Alkohol abgedunstet, im Uebrigen aber, wie oben gesagt, verfahren. Nach Brunner<sup>3)</sup> digerirt man die in Wasser ausgewaschene Wolle mit Ammoniak, bis dieses den Farbstoff wieder ausgezogen hat, die am-

<sup>1)</sup> Eine Warnung der preussischen Regierung vor solcher Benutzung der Säure siehe „Berliner klinische Wochenschrift“ 1865, Nr. 37, p. 378.

<sup>2)</sup> Ueber Vergiftungsversuche mit dieser Substanz an Thieren siehe Rapp und Föhr: Dissert. de effectibus ven. mat. amar. Weltheri — Tübingen 1827. — Ueber medicinische Anwendung vergl. Erb: „Die Pikrinsäure“, Würzburg. Stahel, 1864. Ferner Rulle: „Ein Beitr. z. Kenntniss einiger Bandwurmmittel“. Dissert. Dorpat 1867. Vergiftungen von Menschen durch Pikrinsäure sind von Adler in der Wiener med. Wochenschr. Jg. 1880 und von Chéron im Journ. de Thérapie Jg. 1880 beschrieben.

<sup>3)</sup> Arch. f. Pharm. Bd. 2, p. 343 (1873). Vergl. auch Arch. d. Pharm. Bd. 16, p. 391 und Zeitschr. f. anal. Chem. Bd. 23, p. 91, Apoth.-Zeitung, Jg. 1886, p. 265.

moniakalische Lösung wird in Porzellanschälchen erwärmt und zuletzt unter Zusatz von Cyankalium ausgetrocknet. Es gelang Br. durch die so entstandene Isopurpursäure 1 Milligr. Pikrinsäure in einem Schoppen Bier nachzuweisen. Fleck dampft Bier zur Syrupconsistenz ein, versetzt mit dem 10fachen Volum abs. Alkohols, filtrirt, wäscht den Niederschlag mehrmals mit Alkohol nach, verdunstet die Auszüge zur Trockne. Extrahirt mit kochendem Wasser, dampft wieder ein, erschöpft mit Aether und nimmt Pikrinsäure endlich in Benzin oder Chloroform auf.

Beim Schütteln einer mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung der Pikrinsäure mit Aether, Petroleumäther, Benzin, Chloroform wird ein Theil der Säure an letztere Flüssigkeiten abgegeben (§. 161. III), doch will es nicht gelingen, so das ganze Quantum der Säure fortzunehmen (§. 332). Am leichtesten gelingt es mit Amylalkohol die Pikrinsäure auszuschütteln. Man hat demnach bei der Untersuchung auf Alkaloide Grund, auf Gegenwart von Pikrinsäure Rücksicht zu nehmen. Es ist dabei zu beachten, dass Lösungen dieser Säure in Petroleumäther, Benzin und Chloroform fast farblos sind und dass erst nach dem Verdunsten der Rückstand derselben die gelbe Farbe der Pikrinsäure deutlich zeigt. Die Lösungen in Amylalkohol und Aether sind gelb gefärbt. Wollte man durch Ausschütteln mit Amylalkohol die Pikrinsäure einer Flüssigkeit entziehen (auch das geschieht am besten in einer mit Alkohol behandelt gewesenen Portion), so muss man die wässrige Lösung vorher mit Schwefelsäure stark ansäuern. Auch darf man den gewonnenen Amylalkoholauszug nicht mit reinem Wasser waschen, da dieses die Pikrinsäure wiederum dem Amylalkohol entzieht. Aus ammoniakalischer oder freies Kali haltender wässriger Lösung entzieht Amylalkohol kleine Mengen des betreffenden Salzes (vergl. §. 287).

§. 598. Gelingt es, durch mehrmaliges Umkrystallisiren, abwechselnd aus Alkohol und Wasser, die Säure zu reinigen, so ist für sie die gelbe Farbe, die krystallinische Structur (2 und 2gliedr.), die Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, Leichtlöslichkeit in kochendem Wasser und in Alkohol beachtenswerth. Diese Lösungen (namentlich die wässrigen) zeigen die gelbe Farbe intensiver als die krystallisirte Säure; sie schmecken sehr bitter. Auch in Schwefelsäure löst sich die Säure beim Erwärmen und fällt beim Verdünnen mit Wasser theilweise wieder aus dieser Lösung. Beim vorsichtigen Erhitzen im Glasröhrchen schmilzt Pikrinsäure anfangs, verdunstet dann mit gelbem, höchst bitterem Rauch und condensirt sich an den kälteren Theilen der Röhre wiederum theilweise krystallinisch. Bei zu schnellem Erhitzen verpufft sie. Das Kalisalz ist in Wasser schwer löslich, gelb, krystallinisch.

#### Reactionen:

1) Eine wässrige Lösung der Pikrinsäure mit Cyankalium und Kali (oder Ammoniak) versetzt und schwach erwärmt, wird intensiv blutroth. Statt des Cyankaliums kann auch Schwefelkalium benutzt werden (vergl. §. 289). Die Empfindlichkeit reicht bis zu  $\frac{1}{4000}$  Verdünnung.<sup>1)</sup> Traubenzucker mit verdünnter Kali- oder Natronlauge

<sup>1)</sup> Vergl. Carey Lea im Sillim. Am. Jour. (II.) 32, No. 95, p. 180, auch in Fresenius „Zeitschr. f. anal. Chem.“ Bd. 1, p. 485.

erwärmt und dann mit Pikrinsäure versetzt, liefert ebenfalls sofort tief blutrothe Färbung.<sup>1)</sup>

2) Ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol wird durch Pikrinsäure grün gefällt (noch bei  $\frac{1}{5000}$  Verdünnung). Die Krystalle wirken stark auf polarisirtes Licht.

3) Durch bas. Bleiacetat wird Pikrinsäure gefällt. Zinnchlorür fällt gelbbraun und Ammoniak macht dann roth.

4) Lässt man eine Pikrinsäurelösung verdunsten und übergiesst den Rückstand mit 10procentiger Salzsäure, so wird er gleich farblos (Victoriagelb und Binitrokresol erst nach einigen Minuten), lässt man dann, ohne zu erwärmen, die Mischung mit etwas reinen Zinkes einige Stunden stehen, so färbt sich dieselbe schön blan (Victoriagelb blutroth). Fleck, welcher auf diese Reaction aufmerksam macht, empfiehlt dieselbe zur Untersuchung von Macaroni, Graupen, Nudeln etc.

§. 599. Von der Chrysophansäure unterscheidet sich die Pikrinsäure durch ihre leichtere Löslichkeit im Wasser, durch bedeutend grössere Bitterkeit und durch die schön purpurrothe Farbe, welche erstere bei Behandlung mit Ammoniak, Alkalihydraten oder kohlen-sauren Salzen der Alkalien annimmt. Die Chrysophansäure wird spurweise durch Petroleumäther, etwas leichter durch Benzin und Chloroform aus saurer Lösung ausgeschüttelt und hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lösungen amorph oder undeutlich krystallisirt (Unterschied von Aloëtin, vergl. §. 332).

§. 600. Die Oxypikrinsäure oder Styphninsäure wird der mit Schwefelsäure versetzten wässrigen Lösung noch leichter als Pikrinsäure durch Amylalkohol entzogen, ebenso geht sie aus solcher in Chloroform, Benzin und (schwieriger) in Petroleumäther über. Während die Lösung in Amylalkohol wie die wässrige gelb ist, sind diejenigen in Chloroform, Benzin und Petroleumäther farblos. Styphninsäure krystallisirt in sechsseitigen Säulen. Sie verpufft noch leichter beim Erhitzen als die Pikrinsäure. Durch Cyankalium wird sie in kalihaltiger Lösung nicht geröthet, durch ammoniakalische Kupferlösung nicht gefällt (§. 288).

Chrysamminsäure, die in ihrem Aeussern ebenfalls Aehnlichkeit mit der Pikrinsäure zeigt, ist in kochendem Wasser mit rother Farbe löslich. Die Färbung bleibt auf Zusatz von Kalilauge, geht aber auf Zusatz von etwas Schwefelsäure in Gelb über. Der angesäuerten wässrigen Lösung wird Chrysamminsäure durch Amylalkohol, Chloroform, Benzin entzogen, nicht durch Petroleumäther. Die so gewonnenen Lösungen in Amylalkohol, Chloroform, Benzin sind gelb. Diese Färbung verwandelt sich beim Schütteln der Amylalkohollösung mit reinem Wasser in Roth. Um den Lösungen in Chloroform und Benzin die rothe Farbe zu geben, muss man mit

<sup>1)</sup> Vergl. Braun in Fresenius „Ztschr. f. anal. Chem.“ Bd. IV, p. 185. Siehe auch Christel im Arch. f. Pharm. Bd. 221, p. 190 (1884).

sehr verdünnter Kalilauge schütteln, wobei sie die Säure an diese abgeben. In kochender verdünnter Schwefelsäure löst sich die Chrysamminsäure mit brauner Farbe. Wasser fällt aus der erkalteten Flüssigkeit ein grünes Pulver. Concentrirte Schwefelsäure löst indem eine partielle Zersetzung stattfindet, bei der ein violettes Pulver abgeschieden wird. Kochen der Säure mit mässig concentrirter Kalilauge giebt schwarzbraune Lösung. Durch Schwefelammonium wird die Chrysamminsäure violett gefärbt, welche Färbung beim Erhitzen in Indigoblau übergeht. Zinnchlorür färbt nach einiger Zeit ebenfalls violett, beim Erhitzen auch indigoblau. In den Lösungen ihrer Salze bringt Chlorbaryum zinnoberrothen, Chlorcalcium dunkelrothen, Zinkvitriol dunkelpurpurrothen, salpetersaures Silberoxyd dunkelvioletten Niederschlag hervor. Mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt, wird die (verdünnte) Lösung der Chrysamminsäure braun (§. 161. IV und §. 287).

### Gerbsäuren und verwandte Körper.

§. 601. Auch diese chemischen Verbindungen interessiren uns, wie so viele andere, deshalb, weil ein Uebermaass derselben im Körper zu Störungen Anlass bieten kann, sodann weil sie als Medicament und namentlich als Antidot gegen gewisse andere Gifte gereicht und so in das später zu unserer Untersuchung kommende Object kommen können. Im Namen „Gerbsäuren“ liegt bereits die charakteristische Eigenschaft ungedeutet, die der Mehrzahl der hier abzuhandelnden Stoffe eigenthümlich ist. Sie zeichnen sich aus durch bedeutende Verwandtschaft zu den wesentlichen Bestandtheilen thierischer Gewebe, zum Eiweiss, Leim etc., und die Verbindungen, welche sie bei Einwirkung auf Haut mit diesen geben, bieten den ersten Anstoss zum Uebergang dieser letzteren in Leder. Im Uebrigen sind die verschiedenen Gerbsäuren, die rein oder in Form der sie führenden Pflanzentheile in der Praxis benutzt werden, verschieden zusammengesetzt und es hat sogar, abgesehen von diesen praktischen und von physiologischen Analogien, wenigstens bisher, an genügenden Grundlagen gefehlt, um sie chemisch als zusammengehörig aufzufassen. Wir benennen die verschiedenen Gerbsäuren nach ihrer Abstammung und haben als besonders wichtige Repräsentanten dieser Klasse von Körpern hier zu nennen: die Gerbsäure der türkischen und chinesischen Galläpfel und die von ihr sehr wenig verschiedenen Säuren aus dem Sumach, den Myrobalanen, der Dividivi und der Bablah, ferner diejenigen der Fichten-, Eichen-, Ulmen-, Weiden- und anderer, besonders beim Gerben benutzter, Rinden, die Kaffee- und Catechugerbsäure und die in den als Medicament mitunter verwendeten Drogen, der Kino, Ratanhia, Tormentillwurzel, Granatrinde, Rhabarber etc. vorkommenden.

§. 602. Wenn solche Gerbsäuren in grösserer Menge in den Darm gelangten, so werden sie hier, namentlich örtlich, durch Coagu-

lation der Albuminate etc. wirken und das wird dann alle die Störungen zur Folge haben, welche aus einem solchen Eingriffe in die Zusammensetzung der Gewebe resultiren. Man wird hier auch hoffen können, bei tödtlichem Ausgange bereits bei der Autopsie die Symptome einer solchen Affection darthun zu können. Bei äusserlicher Application der Gerbsäuren wird es nicht leicht zu einer Allgemeinvergiftung kommen, schon deshalb, weil sie als colloidale Körper erst nach geschehener Zersetzung resorbirt werden.

Einer Zersetzung unterliegen die Gerbsäuren allerdings ziemlich schnell, namentlich wenn sie sich im Darnittractus befinden. Nicht selten werden dabei Produkte gebildet, die krystallinisch und resorbirbar sind (Gallussäure etc.) und von denen ein Theil wieder im Harne aus dem Körper ausgeschieden wird. Immerhin wird sich aber bei wirklich tödtlichem Ausgange einer Gerbsäurevergiftung hoffen lassen, dass sich ein Theil des Giftes unzersetzt, oder doch in Verbindungsformen erhalten hat, aus denen man es leicht wieder abscheiden kann.

§. 603. Bei der Abscheidung aus Körpertheilen, Erbrochenem etc. benutzt man die Löslichkeit in Aetheralkohol, welcher letztere selbst aus dem Leder die Gerbsäure wieder extrahirt. Das Object wird möglichst vollständig ausgetrocknet und dann mit der bezeichneten Flüssigkeit ausgezogen. Der nach etwa 24stündiger Maceration erlangte Auszug wird nach dem Filtriren der Destillation und der Rückstand einer Behandlung mit Wasser unterworfen, bei der Fette etc. ungelöst bleiben, während die Gerbsäuren in Lösung gehen. Ist die Wasserlösung nicht zu dunkel gefärbt, so kann man diese benutzen, um direct eine Reaction mit Eisenoxyduloxylösung vorzunehmen, die bekanntlich bei Gerbsäuren entweder tiefblauschwarze oder dunkelgrüne Färbungen hervorruft. Sollte der Wasserauszug sehr dunkel gefärbt sein, so würde man zum Zweck weiterer Reinigung zunächst die Gerbsäure mit Bleiacetat fällen können und aus dem gut ausgewaschenen Bleiniederschlage die Gerbsäure durch Schwefelwasserstoff wiederum frei machen. Indessen würde ich doch zu letzterem, da es nicht ohne Verlust ausführbar ist, nur dann greifen, wenn das dringend geboten erscheint. Dass man, falls die Bleibehandlung vorgenommen, vor Anstellung der Identitätsreactionen den in der Lösung vorhandenen Schwefelwasserstoffüberschuss vollständig beseitigen muss, brauche ich wohl kaum noch hervorzuheben. Da Essigäther viele Gerbsäuren aus der (Kochsalz haltigen) Wasserlösung beim Ausschütteln fortnimmt, so kann dieser häufig anstatt der Bleifällung bei der Reinigung der Gerbstoffe gebraucht werden.

§. 604. In der Reaction gegen Eisensalze stimmen nicht nur die Gerbsäuren untereinander überein, sondern dieselbe wird auch getheilt von einer Anzahl anderer Substanzen, denen die Fähigkeit zu gerben abgeht. Ich erwähne als solche namentlich die Gallus- und Pyrogallussäure, von denen erstere als Begleiter der Galläpfelgerbsäure und ihrer nächstverwandten sich in der Natur fertigt findet,

auch durch Fäulniß, durch Einflüsse des Thierkörpers und Einwirkung von verdünnten Säuren aus ihr hervorgeht und von denen letztere, ein weiteres Zersetzungsprodukt der Gallussäure. als Mittel zum Haarfärben, in der Photographie etc. gebraucht wird.<sup>1)</sup> Gallussäure wird auch mitunter als Medicament innerlich verwendet. Wenn die oben-erwähnten Säuren in derselben Weise gewonnen werden können, wie die Gerbsäure, so kann man zu ihrer weiteren Abscheidung aus der wässrigen Flüssigkeit mit Aether (nicht gut durch Petroläther, Benzin oder Chloroform) ausschütteln. Aether lässt die Gerbsäuren in der Lösung und nimmt Gallus- oder Pyrogallussäure auf, die er bei freiwilligem Verdunsten krystallinisch hinterlässt.

Zu weiterem Unterschiede zwischen diesen und den Gerbsäuren dient das Verhalten gegen Leimlösung, in der alle Gerbsäuren Niederschläge erzeugen, Gallus- und Pyrogallussäure nicht.

§. 605. Von anderen Reactionen, durch welche sich die Gerbsäuren auszeichnen, nenne ich:

1) Ihr Vermögen, aus alkalischer Kupferlösung beim Erwärmen Kupferoxydul abzuscheiden.

2) Aus Silbernitrat- und Goldchloridlösungen beim Erhitzen Silber und Gold zu reduciren.

3) Mit Blei- und Kupferacetat, desgl. mit vielen Alkaloiden amorphe Niederschläge zu geben (Kaffeegerbsäure fällt Alkaloide nicht).

4) Durch Zinnchlorür gefällt zu werden.

5) Auch durch Brechweinstein werden die meisten Gerbsäuren in ihren wässrigen Lösungen gefällt (Rhabarbergerbsäure nicht).

§. 606. Die Gallussäure theilt, wie gesagt, mit den Gerbsäuren die Eigenschaft, Eisenoxyduloxydsalze zu bläuen und mit Alkalien bei Gegenwart von Sauerstoff sich zu färben; mit letzteren sieht man oft gelbe, grüne, bläuliche, endlich aber braune Färbung eintreten. Mit Kupfer- und Bleiacetat giebt sie gleichfalls Niederschläge, ebenso reducirt sie allmählig Silber- und Goldsalze. G. wird durch pikrinsaures Ammon roth und schnell grün gefärbt (Gerbsäure und Pyrogallol sollen nur röthlich werden. — Dudley). Mengt man eine Lösung von Gallussäure mit Cyankaliumsolution, so tritt beim Schütteln Rothfärbung ein, die beim Stehen der Flüssigkeit schwindet, aber durch erneuertes Umschütteln mehrmals wieder hervorgerufen werden kann. Als wesentlicher Unterschied bleibt, wie gesagt, die Krystallinität und die Unfähigkeit, Leim aus seinen Lösungen zu fällen.

§. 607. Pyrogallussäure stimmt gleichfalls in den meisten Eigenschaften mit der vorigen überein, nur übt sie die Reductionen noch energischer aus als diese. Sie färbt sich mit Kalkwasser violett und purpurroth, durch Jodlösung bei Gegenwart indifferenten Salze

<sup>1)</sup> Ueber Wirkungen der Gallus- und Pyrogallussäure ist nachzulesen Personne in d. Compt. rend. T. 69, p. 14 und Jüdel in Hoppe-Seyler's med. chem. Untersuch. H. 3, p. 422 (1867), sowie Jüdel „Ueber das Verh. der Gallus- und Pyrogallussäure im Organismus“. Göttingen 1869. Natanson Beitr. z. Kenntn. d. Pyrogallolwirkung. Diss. Dorpat 1888.

roth, fällt z. B. aus Quecksilberoxydulsalzen sogleich metallisches Quecksilber. Eisenoxydsulfat reducirt sie auch in alkoholischer Lösung schnell zu Oxydulsalz, welches sich krystallinisch ausscheidet. Auf die Haut gebracht, erzeugt sie braune Flecken. Erwärmt man Pyrogallol mit Ammoniumoxalat zum Schmelzen, so entsteht rufgallussaures Ammon. das sich in Wasser mit schön rother Farbe löst. Diese Solution giebt mit Ferridcyankalium und Kaliumbichromat braunen, in Alkohol unlösl. Niederschlag, mit Essigsäure, dann mit Cyankalium und Quecksilberoxydulnitrat gemengt, schwarzen Niederschlag, wird aber durch Eisenchlorid, Nitroprussidnatrium und Platinchlorid nicht verändert (Kliebahn).

**Salicylsäure, Benzoësäure, Resorcin, Brenzcatechin, Hydrochinon, Arbutin.**

§. 608. Seitdem die Salicylsäure in die Therapie eingeführt worden, sind bereits mehrere Vergiftungen, durch Ueberdosen etc. veranlasst, beobachtet. Aber auch abgesehen davon interessirt sie uns, weil sie bei der häufigen Anwendung als Medicament, welche sie und ihre Salze gefunden, uns bei gerichtlichen Untersuchungen auf Gifte begegnen könnte. Auch auf ihre, mitunter missbräuchliche, Anwendung als Conservierungsmittel für Nahrungs- und Genussmittel muss hier aufmerksam gemacht werden.

Benzoësäure, Resorcin, Hydrochinon, Brenzcatechin haben zu Vergiftungen bisher wohl nicht Anlass gegeben, aber auch sie werden jetzt mitunter als Medicamente verwendet und könnten bei Anwesenheit in Leichentheilen uns gelegentlich die Untersuchung compliciren.

§. 609. Salicylsäure<sup>1)</sup> wird nach Einführung per os schnell resorbirt und tritt bald im Harn wieder auf — theils als Natronsalz, theils als Salicylursäure und (nach Byasson) auch zum Theil in Form eines salicinartigen Körpers. Sie soll in grossen Dosen Albuminurie, auch Harnverhalten bewirken können und bei Hunden einigemal Erbrechen blutiger Massen bewirkt haben.

Die Abscheidung der Salicylsäure kann nach der in §. 161 besprochenen Methode erfolgen, wobei sie aus saurer wässriger Lösung mitunter schon spurweise durch Petroläther, leichter aber durch Benzin, Chloroform, Amylalkohol und Aether ausgeschüttelt wird. Werden wässrige oder alkoholische Lösungen von Salicylsäure destillirt oder abgedampft, so können kleine Mengen derselben in das Destillat gelangen. Aus Bier geht sie in der Regel in Petroläther, den man zur Beseitigung von Fusel als Ausschüttelflüssigkeit anwenden kann, nicht über, wohl aber in Benzin und man braucht Bier und Wein, wenn sie auf Sal. untersucht werden sollen, nicht erst mit Alkohol etc. zu behandeln, sondern kann direkt nach Reinigung mit Petroläther die Ausschüttelung mit Benzin vornehmen.

<sup>1)</sup> Ueber Vergiftung mit Salicylsäure vergl. Jahresh. f. Pharm. Jahrg. 1877—1880.

Die Säure krystallisirt beim Verdunsten der Ausschüttelungen mit Aether etc. leicht in farblosen Nadeln, die in Wasser schwer löslich, in Alkohol leicht löslich, stark sauer schmeckend und reagirend sind. Zu ihrer Erkennung benutzt man in der Regel die Violettfärbung, welche sie in Wasser und auch Aetherlösung bei Berührung mit wässriger Solution von Eisenchlorid annimmt (Ueberschuss zu vermeiden, Empfindlichkeit bis 1:100000). Diese Reaction<sup>1)</sup> tritt hier bei viel grösserer Verdünnung wie die Phenol-Eisenreaction ein. Uebrigens theilt Sal. mit dem Phenol auch die Bromreaction und diejenige mit Quecksilberlösung. Um Salicylsäure neben Phenol zu erkennen, empfiehlt Curtmann sie in einem Reagensglase mit 1 CC. Methylalkohol und 0,5 CC. conc. Schwefelsäure zu erwärmen und den Geruch der Methylsalicylsäure (Gaultheriaöl) zu constatiren.

§. 610. Benzoësäure wird ebenfalls schon in geringer Menge beim Kochen von Wasser- und Alkohollösungen verdunsten. Sie kann im Uebrigen gleichfalls nach §. 161 aufgesucht und besonders durch Chloroform aus saurer Lösung ausgeschüttelt werden.<sup>2)</sup> Auch sie hinterbleibt krystallinisch; sie ist in heissem Wasser leichter löslich wie Salicylsäure, weniger sauerschmeckend, Eisenchlorid nicht violett färbend, sondern isabelfarben färend.

§. 611. Hydrochinon wird bei Bearbeitung nach der ebenbezeichneten Methode durch Benzin und Chloroform nur schwer, leichter durch Essigäther aus saurer Lösung aufgenommen; es färbt sich mit Eisenchlorid braun und giebt dann grünschillernden krystallinischen Niederschlag (grünes Hydrochinon. Empf. bis zu  $\frac{1}{50}$  Milligr.) Auch mit Silbernitrat ( $\frac{1}{50}$  Milligr.), wenig Chromsäure, Brombromkalium, Jodjodkalium etc. gelingt diese Reaction, und beim Erwärmen mit etwas grösseren Mengen der Reagentien nimmt man den Geruch des Chinons wahr.

Mit am besten erhält man die Krystalle des Hydrochinons, wenn man das Ausgeschüttelte anfeuchtet und unter eine Glocke bringt, unter der sich etwas Brom befindet. Nach kurzem Verweilen sieht man unter dem Mikroskop die grünschillernden Nadeln, die durch Ammoniak intensiv grün werden. Chlor wirkt dem Brom ähnlich, aber die Ammoniakfärbung ist weniger schön. Fröhde's Reagens löst Hydrochinon violett, conc. Schwefelsäure farblos. Letztere Lösung wird durch Salpetersäure vorübergehend grün ( $\frac{1}{50}$  Milligr.), durch Eisenchlorid olivengrün ( $\frac{1}{50}$  Milligr.). Vanadinschwefelsäure (Bihydrat) löst, indem sich violette und blaue Streifen zeigen ( $\frac{1}{10}$  Milligr.), Phtalsäure (1,5) und Schwefelsäure (10) geben mit H. bei vorsichtigem Erwärmen schöne rosa Färbung ( $\frac{1}{10}$  Milligr.)

<sup>1)</sup> Man erhält sie mitunter direct im Salicylsäure haltenden Harn (bis zu 0,002%), Mineralsäuren sollen die Empfindlichkeit verringern. Vergl. auch Bornträger in der Ztschr. f. anal. Chem. Bd. 20, p. 84 (1881).

<sup>2)</sup> Bei Untersuchung von Harn erinnere man sich an die Leichtzersetzlichkeit der Hippursäure zu Benzoësäure und Glycocoll.

§. 612. Brenzcatechin färbt sich mit Eisenchloridlösung grün, die Mischung wird durch Ammoniak roth, blau und violett (0,0001 Grm.). Mit Alkalien wird B. an der Luft grünlich und dann schwarz; Chlorkalk macht blaugrün. Es reducirt Gold-, Silber- und alkalische Kupferlösung und giebt mit Bleiacetat in Essigsäure löslichen Niederschlag. Fröhde's Reagens und Vanadinschwefelsäure färben blaugrün. Bei Bearbeitung von Mischungen nach §. 161 lässt es sich aus saurer Lösung schwer durch Benzin, leichter durch Essigäther gewinnen. Gleiches gilt vom

§. 613. Resorcin, welches mit Eisenchlorid (0,001 Grm.) und auch mit Chlorkalk (0,0001 Grm.) sich violett färbt. Mit Ammoniak wird es an der Luft rosenroth und aus ammoniakalischer Silberlösung reducirt es Silber. Durch Brombromkalium wird Resorcin als gelbe krystallinische Masse gefällt (0,0005 Grm.), durch Fröhde's Reagens violett (0,0005 Grm.), durch Vanadinschwefelsäure (Monohydrat) blau, dann violett gefärbt (0,0005 Grm.). Erwärmt man Resorcin in Alkohollösung mit Rohrzucker und Salzsäure, so entsteht schöne Rothfärbung (ebenso beim Pyrogallol). Erhitzt mit Phtalsäureanhydrid, bis die geschmolzene fast siedende Masse rothbräunlich geworden, giebt Resorcin das, in verdünnt. Natronlauge gelöst, prachtvoll grünschillernde Fluorescin. Löst man R. in Aether, giesst einige Tropfen rauchende Salpetersäure hinzu und lässt 24 Stunden im Reagenglase stehen, so erhält man Krystalle von Diazoresorcin, welches sich in Ammoniak blauviolett löst. Mischt man etwas gepulvertes Natriumnitrit mit conc. Schwefelsäure und setzt Resorcin hinzu, so wird die Mischung violett, blau, dann braun; löst man nach kurzem Stehen auf dem Wasserbade in Wasser, übersättigt dann mit Ammoniak und schüttelt mit Amylalkohol, so färbt sich dieser roth, in zinnoberroth fluorescirend. Mischt man R. mit Chlorzink, dann mit Jodtinctur und Ammoniak, so tritt Blaufärbung ein (0,00005 Grm.).

§. 614. Ueber die Wirkungen des Resorcins, Brenzcatechins und Hydrochinons vergl. Andeer, Lichtheim, Kahler, Masing, Schomacker, Laurentz u. A.<sup>1)</sup> Nach der Anwendung per os (nicht nach äusserlicher und subcutaner) liess sich Resorcin im Harn, nicht in Darmentleerungen, Speichel, Schweiss etc. darthun. Es scheint im Blute etc. theilweise in Aetherschwefelsäuren umgewandelt zu werden und durch den ziemlich dunkelbraunschwarzen Harn zur Abscheidung zu gelangen. Auch eine theilweise Abscheidung von Brenzcatechin durch den Harn wurde von Masing beobachtet.

Bei den Versuchen, welche ich durch Herrn Dr. Laurentz ausführen liess<sup>2)</sup>, liess sich aus Harn, welchem auf 100 CC. 0,01 Grm. Hydrochinon zugesetzt waren, dasselbe durch Essigäther wieder gut ausschütteln und dann durch seine Reactionen erkennen,

<sup>1)</sup> Jahresb. f. Toxicol. Jg. 1880, p. 252 und Masing „Beitr. zur Kenntniss der Eigensch. des Brenzcatechins. Diss. Dorpat 1882.

<sup>2)</sup> Beitr. z. for. chem. Nachw. des Hydrochinons und Arbutins. Diss. Dorpat 1886.

ebenso im Blute und in Speisemischungen, namentlich wenn die Flüssigkeiten mit schwefliger Säure angesäuert waren. Er fand II. nicht in den Darmentleerungen damit vergifteter Thiere, aber im Harn, wo es als Sulfosäure vorkommt, nach dem Kochen mit Schwefelsäure. Auch in den meisten Organen und namentlich im Hirn konnte er es nachweisen, aber die Abscheidung aus dem Körper scheint schnell beendet zu sein (nach 0,15 Grm. bei Menschen in ca. 15 Stunden).

In ähnlicher Weise mit Resorcin ausgeführte Experimente des Herrn Dr. Schomacker<sup>1)</sup> gaben im wesentlichen übereinstimmende Resultate. Auch hier Nachweisbarkeit in fast allen Organen, wenn man zu rechter Zeit untersuchen kann, aber schnelle Ausscheidung aus dem Körper (bei Menschen nach 0,1 Grm. in 6—7 Stunden); kein Resorcin in den Darmentleerungen, im Harn meistens nur Resorcinschwefelsäure, nur bei Anwendung sehr grosser Gaben auch etwas freies Resorcin dort nachweisbar.

Ganz ähnliche Resultate hatten auch die von Herrn Schomacker mit Brenzcatechin ausgeführten Experimente.

§. 615. Arbutin, welches durch Kochen mit verd. Säuren zu Glycose und Hydrochinon (Methylhydrochinon) zersetzt wird, liefert in den Harn gleichfalls gepaarte Schwefelsäuren (Mering), aus denen beim Kochen mit Salzsäure Hydrochinon (und Methylhydrochinon) abgespalten wird. Nach der Annahme von Lewin wird es im Körper ganz oder theilweise zu Hydrochinon zerlegt, während Feibes und Paschkis meinen, dass wenigstens ein Theil des Arbutins sich dieser Zersetzung entziehe.

§. 616. Die Abscheidung des Arbutins aus Mischungen mit Harn, Blut, Speisen etc. gelang Herrn Laurentz am besten, wie die des Hydrochinons, mit Essigäther, event. aus einer mit schwefliger Säure versetzten Lösung.

§. 617. Von Reactionen des Arbutins nenne ich folgende: Fröhde's Reagens verhielt sich gegen A. wie gegen Hydrochinon ( $\frac{1}{50}$  Milligr.), conc. Schwefelsäure und ein Tropfen verd. Eisenchloridlösung färbten beim Erwärmen dunkelbraun ( $\frac{1}{50}$  Milligr.), Schwefelsäure allein nur schmutzigbraun, Vanadinschwefelsäure wirkt wie gegen Hydrochinon ( $\frac{1}{50}$  Milligr.). Eisenchlorid färbt beim Erwärmen wässrige Arbutinlösung stahlblau (1 Milligr.), Bromdämpfe und später Ammoniakwirkung machen allmählig schön grün (keine Krystalle mit Brom), Chlorwasser und Ammoniak geben grüne Mischung ( $\frac{1}{10}$  Milligr.). Erwärmt man mit Chlorwasser und setzt dann Ammoniak und Ferridcyankalium hinzu, so sieht man braune bis braunviolette Färbung. Vor Verwechslungen des Arbutins mit Chinin ist man dadurch geschützt, dass ersteres aus saurer, letzteres aus alkalischer Lösung ausgeschüttelt wird (§. 182).

<sup>1)</sup> Beitr. z. for. chem. Nachw. des Resorcins und Brenzcatechins. Diss. Dorpat 1886.

§. 618. Die von Herrn Laurentz ausgeführten Thiersuche ergaben, dass Arbutin nach Einführung per os eine Zeit lang in allen Organen nachweisbar sei, dass es gleichfalls ziemlich schnell wieder den Körper verlässt und zwar dass es theilweise unzersetzt durch den Harn abgeschieden werden kann. Ein beträchtlicher Theil bildet jedenfalls eine gepaarte Schwefelsäure, aus der Kochen mit verdünnter Salzsäure etc, Hydrochinon abspaltet. In den Darmentleerungen liess sich Arbutin nicht nachweisen.

# Alphabetisches Register.

- Abscheidungsmethoden f. Gifte. Allgem. 8.  
 Absinthiin 119, 140, 332, 338 ff.  
 Aceton 26, 37.  
 Acetum glaciale 538.  
 — plumbicum 448.  
 Acidum acetic. 28, 69, 537.  
 — arsenicosum 363 ff. 394 ff.  
 — borussicum u. zooticum 67.  
 — citricum 539 ff.  
 — hydrochloratum 69, 525 ff.  
 — hydrocyanatum 67.  
 — muriaticum 69, 525 ff. 534.  
 — nitricum s. azoticum 525 ff. 532.  
 — sulfuricum 525 ff. 530.  
 — tartaricum 539 ff.  
 Acolyctin 215.  
 Aconellin 216.  
 Aconin 221.  
 Aconitalkaloide 215 ff.  
 Aconitin 119—134, 137, 144 ff., 157, 215 ff.  
 — Unterscheidung von Chinin, Chinidin, Cinchonin, Atropin, Veratrin etc. 220, 229.  
 — Unterscheidung von Kodein 231.  
 — Untersch. von Morphin 247.  
 — Untersch. von Physostigmin 234.  
 — Untersch. von Thebain und Papaverin 255.  
 — Vorkommen, Wirkung 215 ff.  
 Aconitumarten 139, 215 ff.  
 Acten, Einsicht in dieselben 4.  
 Aerugo, crystall., destillata etc. 459.  
 Aesculin 137, 142, 143, 250.  
 Aether 15, 19, 26, 34, 37.  
 — aceticus 26, 34, 38.  
 — Arans 26, 31.  
 Aetherische Oele 15, 19, 27 ff. 42, 138.  
 Aethylamin 24, 145, 275.  
 Aethylenchlorid 31.  
 — diamin 158.  
 Aethylidenchlorid 31.  
 Aethylconiin 145, 271.  
 — strychnin 147, 168 ff. 187.  
 Aetzammoniak 15, 24.  
 — baryt 15, 514 ff.  
 — kalk 15, 514 ff. 521.  
 — kali und natron 15, 514 ff.  
 — sublimat 434 ff.  
 Agaricum 311.  
 Agrostemma Githago 309 ff. 346.  
 Alaun 507.  
 Aldehyd 29.  
 Alektorolophussamen 346.  
 Algarothpulver 404.  
 Alizarintinte 489, 542.  
 Alkalien, chlorsaure 515 ff.  
 —, freie, ätzende 15, 21, 509 ff. 514 ff.  
 —, kiesel-saure 517, 524.  
 —, kohlen-saure 515 ff. 517, 523.  
 —, salpetersaure 515 ff.  
 —, saure kohlen-saure 523.  
 Alkalihydrate 15, 515 ff.  
 — sulfurete 524.  
 Alkalische Erden 509 ff.  
 Alkaloide 16, 110, 161 ff.  
 Alkaloide d. Blutfäuln. 158.  
 Alkaloide der Fibrinverdauung 158.  
 — der Fleischfäulniss 157.  
 — — Leimfäulniss 158.  
 — — Miesmuscheln 158.  
 — des Bieres 289.  
 — — Käse 158.  
 — durch Spaltpilze erzeugt 158.  
 Alkaloide faulender Cadaver 157.  
 — — Fische 158.  
 — — Gänsefleisches 157.  
 — — Hege 158.  
 —, flüchtige 15, 25, 112, 144, 264 ff.  
 — Gruppenreagentien 118—134.  
 — physikal. Eigensch. 112, 135.  
 — quantitat. Bestimmung derselben 149.  
 — Verhalten gegen Lösungsmittel 112, 136.  
 Alkohol 15, 19, 26, 28, 34, — sulfuris 27.  
 Aloi 331 ff. 339 ff.  
 Aloëharz 331 ff.  
 Aloëtin 119 ff. 141, 335, 548.  
 Aloin 335 ff.  
 Alumen ammoniacale, calcicum, ustum etc. 507.  
 Aluminium 362, 481, 502 ff.  
 Ameisensäure 28, 69, 539.  
 Amidische Substanzen 139, 24.  
 Ammoniak 15, 19, 534.  
 — alaun 507.  
 —, arsenigsäures u. arsen-säures 363.  
 —, bernstein-, essig-, kohlen-, schwefel-säures etc. 20.  
 — in Luftgemischen und Hydr.amid. dichlor. 23.  
 Ammoniakkali, weinsäures 540.  
 — quant. Bestimmung d. freien 23.  
 Ammoniak, quant. Best. d. gebundenen 22.  
 Ammoniumchlorid 20, 24.  
 — carbonicum 24.  
 Amphikeratinin 159.  
 Amygdalin 57, 130, 137.  
 Amylalkohol 28, 40.  
 — amin 146, 156, 275.

- Amylnitrit 38. 39.  
 Amylum iodatum 91. 96.  
 Anacardia 329.  
 Anaesthetica 19. 28.  
 Anemonin. Anemonin-  
 säure, Anemonol, Ane-  
 monecamphor 140. 141.  
 328 ff.  
 Anilin 15. 114. 146. 264 ff.  
 277 ff.  
 — Abscheidung aus Ge-  
 mengem 277.  
 — blau 300 ff.  
 — braun u. schwarz 297 ff.  
 — farben 15. 297. 421.  
 — gelb 139. 300 ff.  
 — orange 297 ff.  
 — roth und violett 299 ff.  
 — Untersch. von Coniin,  
 Nicotin 275. 277.  
 — Untersch. v. Strychnin  
 168. 280.  
 — Untersch. v. Toluindinen  
 279 ff.  
 Anisöl 43. 45.  
 Antiar 187.  
 Antiarin 187.  
 Antifebrin 286.  
 Antimon 13. 351. 374 ff.  
 391 ff. 402 ff.  
 — Fällung durch Schwefel-  
 wasserstoff 351. 404.  
 — quantit. Bestimm. 410.  
 — Untersch. von Arsen  
 361. 319 ff. 405 ff.  
 — Untersch. v. Chrom 500.  
 — Kadmium 475 ff.  
 — Kupfer 469.  
 — Quecksilber 428. 437.  
 — Untersch. von Silber  
 442 ff.  
 — Untersch. v. Wismuth  
 474.  
 — Untersch. von Zinn  
 408. 413.  
 Antimonchlorid 15. 402.  
 410. geg. Alkaloide 134.  
 Antimonige Säure 409.  
 Antimonoxyd 409.  
 Antimonium 408.  
 — erudum 410.  
 — oxydatum 409.  
 Antipyrin 147. 284 ff.  
 Apomorphin 191. 261.  
 Aqua Amygdalarum 56. 66.  
 — Cerasorum 57.  
 — coerulea 459.  
 — fortis 525 ff.  
 — Goulardi 448.  
 Aqua Laurocerasi 56. 66.  
 — Pruni Padi 57.  
 — Pulsatillae 328.  
 — Tofana 327.  
 Arac 28.  
 Arans Aether 26. 29. 31.  
 Arbutin 552 ff.  
 Argentan 484.  
 Argentin 437.  
 Argentum nitricum 438 ff.  
 Arnica 330.  
 Arsen 13. 17. 110. 351.  
 363 ff.  
 — bisulfid 363 ff. 400.  
 — esser 365.  
 — haltige Farben und  
 damit decorirte Räume  
 365. 372. 397.  
 Arsenige Säure 13. 363 ff.  
 394.  
 Arsen in Wismuthpräpa-  
 raten 471.  
 — quantitative Best. 400.  
 — rothes 363. 400.  
 — saure 363. ff. 399.  
 — saure Salze 363. 400.  
 — trisulfid 363. 400.  
 — Untersch. v. Antimon  
 361. 391 ff.  
 — Untersch. v. Chrom 500.  
 — — — Kadmium 475 ff.  
 — — — Kupfer 469.  
 — — — Quecksilber 380.  
 391. 428 ff. 437.  
 — — — schwefiger und  
 seleniger Säure 391.  
 — Untersch. von Silber  
 442 ff.  
 — Untersch. v. Wismuth  
 474.  
 — Untersch. v. Zinn 408.  
 413.  
 — wasserstoff 364. 371.  
 376 ff.  
 Artemisia Absinthium 338.  
 Aspidospermin 129. 142  
 144. 145. 161. 177 ff.  
 Atisin 216.  
 Atropa 112. 208 ff.  
 Atropin 118--134. 137.  
 146. 147. 156. 157. 208 ff.  
 — Untersch. v. Aconitin  
 220.  
 — — — Untersch. von Brucin,  
 Chinin, Chinidin, Cin-  
 chonin, Emetin, Strych-  
 nin 163. 212.  
 — — — Untersch. v. Kodein 251.  
 — — — Morphin 247.  
 — — — Untersch. v. Narkotin  
 249.  
 — — — Untersch. v. Physostig-  
 min 233.  
 — — — Untersch. v. Thebain  
 und Papaverin 255.  
 Auripigment 15. 363.  
 Aurum muriatic. natronat.  
 418.  
 Azobenzol 49.  
**B**  
 Baccae Coeculi 313.  
 Bacterien 14. 158.  
 Baryt 15. 510 ff.  
 — kohlen-, salpeter-,  
 chromsaurer 498. 510 ff.  
 Baryum 363. 510 ff.  
 — Chlor- 510 ff.  
 — Untersch. v. Strontium  
 und Calcium 513 ff.  
 Basen 15. 509. 514 ff.  
 Bebeerin 121.  
 Bedeutung ger. chem.  
 Untersuchungen 6.  
 Belladonna 208.  
 Benzin 27. 34. 38.  
 Benzoesäure 28. 139. 552 ff.  
 Benzol vergl. Benzin.  
 Berberin 118—134. 142.  
 148. 201.  
 — — — Untersch. von anderen  
 Alkaloiden 201.  
 — — — Untersch. von Mor-  
 phin 247.  
 — — — Untersch. von Narcein  
 259.  
 Berberis vulgaris 201.  
 Berlinerblau 63. 68.  
 Bernsteinöl 27.  
 Beryllium 503.  
 Bier 338. 339.  
 Bieralkaloid 289. 340.  
 Bier auf Pikrinsäure 343.  
 — — — u. andere Bitter-  
 stoffe 338.  
 Bilsenkraut 208. 276.  
 — samen 14. 208.  
 Binitrokresol 548.  
 Bismuthum nitricum 471 ff.  
 Bittermandelöl 27. 43.  
 50. 66.  
 — wasser 56. 66.  
 Bitterstoffe im Bier 338.  
 Bitter, Welters- und In-  
 digo- 545.  
 Blaue Tinte mit Oxalsäure  
 542.  
 Blausäure 15. 17. 28.  
 56--68.

- Blauschillerstoff d. Atropa, Scopolia etc. 213.  
 — Turnbulls 63.  
 Blei 351 ff. 361. 416. 442. 444 ff.  
 — als Haarfärbemittel 448.  
 — chlorid gegen Alkaloide 129.  
 — folie als Einballage 447.  
 — geräthe zu Speisen 447.  
 — glasur 447. 454.  
 — glätte 448 ff.  
 — in käuf. Zinn 416. 447.  
 — oxyd 448 ff. 456.  
 — — bas. essig- u. kohlen-saures 448 ff. 456.  
 — — chromsaures 448. 456.  
 — — essigsaures 448 ff. 457.  
 — — phosphorsaures 448 ff.  
 — — salpetersaures 448 ff.  
 — — schwefelsaures 449. 456. 513.  
 — quantitat. Best. 457.  
 — röhren zu Wasserleitungen 444 ff. 453.  
 — schrot z. Reinigen v. Flaschen 447.  
 — silicate 447 ff.  
 — superoxyd 457.  
 — Untersch. v. Kadmium 475 ff.  
 — Untersch. v. Kupfer 468.  
 — Untersch. v. Wismuth 474.  
 — Verhalten geg. Wasser 444 ff.  
 — weiss im Mehl 448.  
 — zucker 448 ff.  
 — — im Wein 454.  
 Bleichsalze 84. 86.  
 Blue pils 422.  
 Blutkörperchen 14.  
 Blutlaugensalz, gelbes u. rothes 56. 60. 63. 68. 69.  
 Boraxweinstein 540.  
 Bordeauxroth 297 ff.  
 Brauntwein m. Kupfer 460.  
 Braunschweigergrün 458.  
 Brechweinstein 402. 409.  
 — neben Strychnin 168.  
 Bremerblau 458.  
 Brenzcatechin 141 ff. 552 ff.  
 Brillantgrün 300 ff.  
 Brod auf Alaun 504.  
 — — Kupfer- und Zinkvitriol 465. 482.  
 Brom 15. 19. 28. 84. 87.  
 — bromkalium als Reagens 129.  
 Bromide 90.  
 Bromjod 91.  
 — kalium u. -natrium 90.  
 — neben Jod 95.  
 Bromschwefelsäure gegen Alkaloide 134.  
 Bromüre des Zinkes und Kadmiums 90.  
 Bromus secalinus 346.  
 Bromum chloratum 90.  
 Brucin 118 — 134. 144. 146. 161 ff. 174 ff. 306.  
 — neben Strychnin 161. 168 ff. 181 ff. 198.  
 — quantit. Bestimm. 182.  
 — Untersch. v. Atropin u. Hyoscyamin 212.  
 — Untersch. v. Berberin 201.  
 — Untersch. v. Chinaalkaloiden 194.  
 — Untersch. von Emetin 205 ff.  
 — Untersch. v. Morphin 247.  
 — Untersch. v. Narkotin 249.  
 — Untersch. v. Nicotin u. Coniin 272.  
 — Untersch. v. Veratrin 228.  
 Bryonin 338.  
 Butter a. Chromgelb 501.  
 Butylamin 157.  
 Butylendiamin 158.  
 Butyrum Antimonii 402. 410.  
 Cadaverin 158 ff.  
 Caesium 519.  
 Caffein 118 — 134. 140. 142. 195. 205.  
 — neben Strychnin 169.  
 — Untersch. v. Berberin 201.  
 — Untersch. v. Colchicin 289 ff.  
 — Untersch. v. Morphin 247.  
 Calabarin 232 ff.  
 Calcaria (calx) viva 521.  
 Calcium 513. 514 ff.  
 — schwefel 515 ff.  
 — Untersch. v. Baryum und Strontium 513.  
 Calinüsse 232.  
 Calomel 13. 421 ff.  
 Cambogiasäure 332.  
 Camphor 15. 27. 44. 45. 139.  
 Cantramim 174.  
 Cannabin und Cannabinon 261.  
 Canthariden 327.  
 — flücht. Bestandtheil 327.  
 Cantharidin 14. 17. 119. 140. 319 ff. 321 ff.  
 — in Liebestränken 326.  
 — Untersch. von anderen Vesicantien 327 ff. 330.  
 — Untersch. v. Santonin 320.  
 Capita Papaveris 260.  
 Capsicin 119. 139. 277. 332.  
 Capsicum 139. 145. 276. 332. 339.  
 Carbonsäure (Phenol) 27. 51.  
 Carboneum sulfuratum 27. 34. 38.  
 Cardol 139. 329 ff.  
 Caryophyllin 119. 141. 243.  
 Cascarinin 119. 141. 332.  
 Centaurea minor 339.  
 Cephaelis pecaeanha 209.  
 Ceratum viride 459.  
 Cerussa 448 ff.  
 Charakt. Eigensch. der Metallgifte 363.  
 Chelidonium 130 ff. 142. 143. 262 ff.  
 Chelidonium 262.  
 Chemikalien. Reinheit derselben 12.  
 Chilisalpeter 517.  
 Chinaalkaloide 187.  
 Chinidin 187 ff.  
 Chinin 118 — 134. 144. 145. 146. 177. 187 ff.  
 — arsenig- und arsen-saures 363.  
 — neben Strychnin 168.  
 — Untersch. v. Atropin u. Hyoscyamin 212.  
 — Untersch. v. Berberin 201.  
 — Untersch. v. Brucin etc. 194. 220.  
 — Untersch. v. Chinidin, Cinchonin etc. 191 ff.  
 — Untersch. von Coniin und Nicotin 272.  
 — Untersch. von Emetin 205 ff.  
 — Untersch. von Kodein 251.  
 — Untersch. v. Morphin 245 ff.  
 — Untersch. v. Veratrin 229.  
 Chinioidin 156. 194.

- Chinolin 114, 146, 264 ff. 283.  
 Chlor 15, 19, 28, 84, 86.  
 -- neben Brom 90.  
 -- -- Jod 94.  
 Chloräthyliden 26.  
 Chloralhydrat 28, 29, 32.  
 -- -- reagens 42.  
 -- blei 456.  
 -- brom 90.  
 Chloride 15, 87.  
 -- jod 91, 129.  
 -- kalk 84, 86.  
 Chloroform 15, 26, 29.  
 -- saures Kali 87, 515.  
 -- untersalpetersäure 61.  
 -- wasser 84, 86.  
 -- -- stoff 28.  
 -- zink 87.  
 Cholin 157 ff. 275.  
 Chrom 362, 498.  
 Chromate 15, 498.  
 Chromgelb 448, 498.  
 -- orange 456.  
 -- oxyd 499.  
 -- roth 456.  
 -- säure 498 ff.  
 -- schwefelsäure 132.  
 -- Untersch. von anderen Metallen 500.  
 Chrysanilin 299 ff.  
 Chrysaminsäure 141, 301, 347.  
 Chrysophansäure 534, 547.  
 Cieta virosa 265.  
 Cinchonidin 119 ff. 148, 187 ff.  
 Cinchonin 119.  
 -- neben Strychnin 168 ff.  
 -- Untersch. von Aconitin 220.  
 -- Untersch. v. Atropin 212.  
 -- Untersch. von Berberin 201.  
 -- Untersch. v. Kodein 251.  
 -- -- -- Morphin 247.  
 -- -- -- Physostigmin 233.  
 -- -- Thebain und Papaverin 255.  
 Citronenöl 43.  
 -- säure 118, 320, 539 ff.  
 -- Untersch. von Weinsäure 541.  
 Cloakengas 80.  
 Cnicin 141, 339 ff.  
 Cnicus benedictus 339.  
 Cobaltum 394, 484.  
 Cocain 124 ff. 147, 191, 212, 214 ff.  
 Coccus palmatus 201.  
 Cocculi indici 313, 339 ff.  
 Cochenilleroth 363.  
 -- tinctur als Reagens 504.  
 Coeruleum berlinense u. parisiense 68.  
 Cognac 28, 41.  
 Colchicein 118 ff. 141, 291.  
 Colchicin 118--134, 137, 142, 144, 157, 168, 288 ff.  
 -- Untersch. von Caffein, Cubebin, Veratrin, Delphinin etc. 289.  
 Colchicum 227, 288, 339.  
 Collidin 158 ff.  
 Colocynthein 140, 336.  
 Colocynthin 119--134, 140, 143, 228, 332 ff. 336.  
 Coloquinten 331 ff.  
 Columbowurzel 201.  
 Conchinin 118--134, 146, 147, 187 ff.  
 -- Untersch. v. Aconitin 220.  
 -- Untersch. v. Atropin 212.  
 -- Untersch. v. Kodein 251.  
 -- -- -- Morphin 247.  
 -- -- -- Physostigmin 233.  
 -- -- Thebain und Papaverin 255.  
 Coniin 16, 25, 113, 119-134, 145, 156, 168, 264 ff.  
 -- Untersch. von Amilin, Brucin, Chinin, Curarin, Emotin, Nicotin, Papaverin, Strychnin, Veratrin 272.  
 Conium 264.  
 Controlleuntersuchung, 3.  
 Convallamarin 130 ff. 142, 149, 306 ff.  
 Convallarin 306 ff.  
 Convolvulin 130 ff. 333.  
 Conydrin 145, 271.  
 Copaivabalsam 45.  
 -- öl 43, 45.  
 Corallin 301.  
 Coriander 45.  
 Corpus delicti 3.  
 Cortex salicium 199, 342.  
 Corydalin 204.  
 Cremor tartari 540.  
 -- -- solubilis 540.  
 Crocein-Ponceau 301.  
 Crocin 130, 133.  
 Crocus 133.  
 -- Antimonii u. metal-  
 lorum 410.  
 Crotonsamen u. -öl 14, 46.  
 Crusokreatinin 159.  
 Cryptopin 237.  
 Cubebenöl 43, 201.  
 Cubebin 119-134, 141, 198.  
 -- Untersch. v. Berberin 203.  
 -- Untersch. v. Colchicin 289 ff.  
 Cuprum sulfuricum 458 ff.  
 Curare 156, 182.  
 Curarin 119--134, 149, 182 ff. 194.  
 -- Untersch. v. Strychnin 162, 182.  
 -- Untersch. v. Coniin 272.  
 -- -- -- Morphin 247.  
 -- -- -- Narcein 259.  
 Cyan 15, 56.  
 -- doppelverbindgn. 56, 67.  
 -- gold 63, 65, 67.  
 -- kalium 56, 63, 65, 67.  
 -- neben Blutlaugensalz 64.  
 -- kupfer in Branntwein 459.  
 -- natrium 63.  
 -- quecksilber 56, 63, 421 ff.  
 -- silber 63, 65, 67, 437.  
 -- wasserstoff 56 ff.  
 -- zink 56, 63, 66, 67.  
 Cyclamin 312.  
 Cynoglossin 186.  
 Cytisin 235.  
 Daphne Mezereum 328, 339.  
 Daphnin 141, 339.  
 Datura 208.  
 Daturin 120 ff. 208.  
 Dehydromorphin 245 ff.  
 Delphinin 119--134, 137, 144, 145, 146, 225 ff.  
 -- Untersch. v. Colchicin 289.  
 Delphinoidin 118-134, 140, 142, 146, 147, 225 ff. 306.  
 Delphiniumalkaloide 225.  
 Delphinin 225.  
 Dextrin neb. Strychnin 168.  
 Dialyse 16.  
 Diaethylamin 146, 158, 275 ff.  
 Diamylamin 145, 275.  
 Dimethylamin 146, 158, 274 ff.  
 Dinitrokresol 297.  
 Digitalein 134, 142, 302 ff.

- Digitalin 121—134. 137.  
   141. 142. 156. 302 ff.  
 Digitalis 302 ff.  
 Digitonin 302 ff.  
 Digitoxin 302 ff.  
 Drastica 330.  
 Duboisia myriopoides 208.  
 Duboisin 208.  
 Dulcamara 292.  
 Dulcamarin 292.  
 Dynamit 47.  
 Eau de Javelle 84. 86.  
 — — Labarraque 84. 86.  
 Einleitung 1.  
 Eintheilung des Unter-  
 suchungsobjectes 10.  
 Eisen 352 ff. 362. 489 ff.  
 — kohlen-saures 494.  
 — chlorid 494.  
 — chlorür 489 ff. 494.  
 — doppelcyanüre 56 ff.  
   490.  
 — jodür 97. 490.  
 — metallisches 494.  
 — oxyd 490 ff. 494.  
 — — hydrat 490 ff. 494.  
 — —, Salze desselb. 490 ff.  
   494.  
 — oxydul 494.  
 — —, schwefelsaur. 490 ff.  
 — quantit. Bestimm. 495.  
 — Schwefel- 490 ff.  
 — Untersch. v. Chrom 500.  
 — Untersch. v. Kupfer 470.  
 — Untersch. v. Nickel u.  
   Kobalt 492.  
 — Untersch. v. Thonerde,  
   Phosphorsäure, Man-  
   gan, Zink 492. 495. 503.  
 — vitriol 499 ff.  
 Eiterkörperchen 14.  
 Elaterin 119—134. 140.  
   332 ff. 336.  
 Etylchlorür 26. 29. 31.  
 Elefantläuse 339.  
 Emetin 118—134. 144. 145.  
   146. 198. 204.  
 Emetin, Unterschied von  
 Atropin u. Hyoscyamin  
 212.  
 — Untersch. von Brucin,  
   Chinin, Strychnin und  
   Veratrin 205.  
 — Untersch. v. Morphin  
   247.  
 — Untersch. v. Narkotin  
   249.  
 — Untersch. v. Nicotin u.  
   Coniin 272.  
 Dragendorff, Ermittl. von Giften. 3. Aufl.
- Emplastrum Cantharidum  
   322 ff.  
 — plumbicum 448.  
 — stibiatum 402.  
 Enzian 342.  
 Erdmann's Alkaloidrea-  
   gens 130.  
 Ergotin 343.  
 Ergotinin 343.  
 Ericolin 45. 119 ff. 141.  
   339 ff.  
 Erythraea Centaureum  
   339.  
 Erythroscelerotin 343 ff.  
 Erythroxylo Coea 214.  
 Eserin 232 ff.  
 Essig, kupferhaltiger 459.  
 — äther 34. 38.  
 — säure 15. 28. 69. 525. 537.  
 Euphorbium 329.  
 Evonymin 309.  
 Exhumirte Leichen 3. 7.  
   370.  
 Paconum 41.  
 Fällung d. Metalle durch  
   Schwefelwasserstoffete.  
   359.  
 Fäulnissalkaloide 150. 195.  
 — bacterien 158.  
 Fenchel 45.  
 Ferriferocyanid 67.  
 Ferrocyanzink 56.  
 — ammonium sesquichlo-  
   raturum 491.  
 — kali tartaricum 491.  
 Ferrum carbonicum, chlo-  
   raturum, sesquichloraturum,  
   oxydatum, oxydulatum  
   491.  
 — hydrogenio reductum  
   491.  
 Fette 14. 46.  
 Filtrirpapier 12.  
 Fischgift 15. 157.  
 Fleischfäulniss 157.  
 Fliegengift 363 ff.  
 — stein 363 ff.  
 Flores Cinae 317.  
 Flores Convallariae 307 ff.  
 — Zinci 477 ff.  
 Flüchtige Gifte 19. 25.  
 — Oele 15. 19. 28. 42. 138.  
 Fluorsäure 70.  
 — silicium 70.  
 — wasserstoff 70.  
 Fragen für den chem. Ex-  
   perten 5.  
 Fröhde's Reagens 131.  
 Fuchsin 297 ff.
- Furfurol 40.  
 Fusel 19. 39.  
 Gadolin 158 ff. 276.  
 Galizienstein 477 ff.  
 Gallensäuren 241.  
 Gallussäure 549.  
 Gase, giftige 69.  
 Geissospermin 131. 141.  
   143. 161. 178 ff.  
 Gelsemin 131. 144. 145.  
   161. 170 ff.  
 Gelseminsäure 112. 143.  
   171.  
 Gentianabitter 339 ff.  
 Gentianablan 300 ff.  
 Gerbsäure gegen Alka-  
   loide 128.  
 Gerbsäure u. Gallussäure  
   549.  
 Gewürznelken 243. 332.  
 Gifte, destillirbare 19.  
 — im Thierkörper 4. 159.  
 —, nichtalkaloidische 302.  
 Githagin 119. 309 ff.  
 Glätte 456 ff.  
 Glas, arsenhaltig 363.  
 —, bleihaltig 447.  
 (Glasgalle, arsenhalt. 363.  
 Glasgefäße f. ger. Unter-  
   suchungen 11. 363.  
 Glonoin 47.  
 Glycoside 136.  
 Glycyrrhizin 137.  
 Gold 351. 361. 418 ff.  
   437. 443.  
 Goldchlorid 418 ff.  
 — — geg. Alkaloide 126.  
 — cyanide 67. 418.  
 — doppelchloride d. Al-  
   kaloide 126.  
 — glätte 456.  
 — in Flüssigk. z. galvan.  
   Vergoldung 418.  
 — oxydul-Natron, unter-  
   schwefligsaures 418 ff.  
 — salz von Fordos und  
   Gélis 418 ff.  
 — schwefel 410.  
 — Untersch. v. Arsen 419.  
 — — — Silber 442 ff.  
 — — — Wisnuth 474.  
 Gratiolin 119. 140. 313.  
 Grün, Braunschweiger-,  
   Berg-, Milis-, Neu-  
   wieder-, Scheele's-,  
   schwedisches, Schwein-  
   furter- 15. 363. 372.  
 — span 458.  
 Gummigutti (Gutti) 332.

- Haare mit Blei gefärbt** 448.  
 — — Silber gefärbt 439.  
**Halogene Metalloide** 84.  
**Hanf, indischer** 261.  
**Harnsäure** 123.  
 — stoff 123. 241.  
**Harzige Substanzen** 330.  
**Haschisch u. Gunjah** 261.  
**Havannabraun** 297.  
**Heftpflaster** 448.  
**Helleborin u. Helleborein**  
 121 ff. 142. 308.  
**Helleborus** 308.  
**Herba Absinthii** 339 ff.  
 — *Ledi palustris* 45. 339 ff.  
 — *Trifolii* 339 ff.  
**Hesperidin** 130.  
**Hipursäure** 123.  
**Homatropin** 211.  
**Hopfenbitter** 339 ff.  
**Hydrargyrum amidato bichloratum** 23. 421 ff.  
 — *bichloratum* 421 ff.  
 — *chloratum corros. und mite* 421 ff.  
 — *cum creta* 422.  
 — *jodatum flavum und rubrum* 421 ff.  
 — *muraticum* 421 ff.  
 — *oxydatum* 421 ff.  
 — *praecipitatum album* 23. 421 ff. 436.  
 — *praecipitatum rubrum* 421 ff.  
 — *santonicum* 317.  
 — *sulfurato stibiatum* 421 ff.  
**Hydrastia** 201.  
**Hydrastin** 130 ff. 140. 142. 201.  
**Hydrastis canadensis** 201.  
**Hydrochinon** 141. 552 ff.  
 — *collidin* 158 ff.  
 — *cotarmin* 237.  
**Hygrin** 214.  
**Hyoscin** 208 ff.  
**Hyoscyamin** 118-134. 147. 208 ff.  
 — *Untersch. v. Aconitin* 220.  
 — *Untersch. von Kodein* 251.  
 — *Untersch. v. Morphin* 247.  
 — *Untersch. v. Narkotin* 249.  
 — *Untersch. v. Papaverin und Thebain* 255.
- Hyoscyamin Untersch. v. Physostigmin** 233.  
**Hyoscyamus** 14. 208 ff. 276.  
**Hypochloride** 84.  
**Jaborandi** 236.  
**Jaborin** 236.  
**Jalapenharz** 331 ff.  
**Jalapin** 130 ff. 331 ff.  
**Jamaicin** 201.  
**Japaconitin** 216.  
**Japancamphor** 27.  
**Jatropha Manihot** 57.  
**Jervin** 137. 142. 226 ff.  
**Indigschwefelsäure** 15. 530.  
**Indol** 159.  
 — *schwefelsäure* 530.  
**Infusorien** 14.  
**Jod** 15. 19. 28. 84. 90. 98.  
 — *ammonium, -kadmium, -kalium, -magnesium, -natrium, -zink* 91. 97.  
 — *amylum* 91. 96.  
 — *arsen* 363.  
 — *blei* 448.  
 — *flecken* 96. 534.  
 — *grün* 300 ff.  
 — *kalium* 91. 96.  
 — *jodkalium* 128.  
**Jodoform** 15. 27. 29. 33.  
**Jodquecksilber** 91. 97. 421 ff.  
 — *schwefel* 91. 96.  
 — *solution Lugol's* 91.  
 — *tinctur* 91. 129.  
**Ipecacuanha** 204.  
**Iridiumchlorid gegen Alkaloide** 127.  
**Juniperus Sabina** 14. 42. 341.  
**Kadmium** 352 ff. 361. 475 ff. 481 ff.  
 — *Brom-, Chlor-, Jod-, Schwefel-* 90. 91. 97. 475.  
**Kadmiumoxyd, schwefelsaures** 475.  
 — *quantit. Bestimm.* 477.  
 — *Untersch. von Arsen, Antimon, Blei, Kupfer, Quecksilber, Silber, Wismuth, Zinn* 475 ff.  
**Kairin** 145. 284 ff.  
**Kakodylsäure** 363 ff. 369.  
**Kali** 15. 514 ff.  
 — *alaun* 507.  
 — *antimonsaures als Reagens* 519.  
 — *arsenig- u. arsensaures* 363 ff.
- Kali borussicum s. zooticum** 68.  
 — *carbonicum* 514 ff. 517 ff. 523.  
 — *causticum s. hydricum* 514 ff.  
 — *chlorsaures* 515 ff.  
 — *chromsaures (als Reagens 127. 132) 498.*  
 — *hydrat* 514 ff.  
 — *kohlensaures u. saures kohlensaur.* 514. 517 ff. 523.  
 — *nitricum* 515 ff.  
 — *pikronitricum* 545.  
 — *quantit. Bestimm.* 518.  
 — *salpetersaures* 515 ff.  
 — *tartaricum* 540.  
 — *boraxatum* 540.  
 — *weinsaures* 540.  
**Kalium bromatum** 90.  
 — *cyanatum* 67.  
 — *eisencyanid u. -cyanür* 58. 67. 68.  
 — *eisencyanür gegen Alkaloide* 125.  
 — *ferrocyanatum u. cyanidum* 68. 125.  
 — *goldjodid gegen Alkaloide* 126.  
 — *jodatum* 91. 96.  
 — *kadmiumjodid gegen Alkaloide* 123.  
 — *kupfercyanür geg. Alkaloide* 125.  
 — *permanganat geg. Alkaloide* 127. 132.  
 — *platincyanür gegen Alkaloide* 124.  
 — *platinjodid gegen Alkaloide* 126.  
 — *präparate* 518 ff.  
 — *quecksilberjodid gegen Alkaloide* 122.  
 — *silbercyanid gegen Alkaloide* 124.  
 — *wismuthjodid geg. Alkaloide* 123.  
 — *zinkjodid gegen Alkaloide* 124.  
**Kalk** 15. 513 ff. 521.  
 — *chromsaurer* 498.  
**Kartoffel** 292. 296.  
 — *fusel* 28. 40.  
**Kautschuk m. Goldschwefel** 402.  
 — *mit Zinkoxyd* 482.  
**Kermes minerale** 402.  
**Kieselfluorwasserstoff** 70.

- Kirschlorbeerwasser 56.  
 — wasser 57. 460.  
 Knallquecksilber 421.  
 Knoblauchöl 26.  
 Kobalt 352. 362. 484 ff.  
 — Untersch. von Eisen 485 ff.  
 — Untersch. v. Zink 488.  
 Kodein 118—134. 147. 168. 237 ff.  
 — Untersch. v. Aconitin, Atropin, Conchinin, Cinchonin, Physostigmin 251.  
 — Untersch. v. Morphin 249.  
 — Untersch. v. Papaverin und Narcein 253. 255 ff.  
 — Untersch. v. Thebain 252 ff.  
 Königsgelb 363.  
 Kohlenoxyd 70. 71. 75.  
 — — sulfid 82.  
 — saure 70 ff.  
 — — im Blute 72.  
 — — i. Luftgemischen 72.  
 — stickstoffsäure 545.  
 Kockelskörner 313 ff.  
 Kornbranntwein 40.  
 Krähenaugen 14. 114. 169.  
 Krauseminze 43.  
 Kreatin u. Kreatinin 123.  
 Kresot 15. 19. 28. 51. 55.  
 — aus Buchentheer 55.  
 Kresylalkohol 55.  
 Kümmelöl 43. 45.  
 Kupfer 352 ff. 361. 442. 458.  
 — chloride 458 ff.  
 — gruppe, Untersch. von Chrom 500.  
 — hammerschlag 458.  
 — i. eingemachten Früchten etc. 459 ff.  
 — in Branntwein, Nahrungs- und Heilmitteln 459 ff.  
 — legierungen 459 ff.  
 — metallisches 458 ff.  
 — Verb. gegen Wasser, Ammoniak, Alkohol, Fette, verd. Säuren, Luft etc. 459 ff.  
 — oxyd 15. 458 ff.  
 — —, arsenigsaur. 363 ff.  
 — —, bas., kohlen- und essigsäures 458 ff.  
 — oxyd, chromsaures 498.  
 Kupferoxydhydrate 458 ff.  
 — — salze 459 ff.  
 — oxydul 458 ff.  
 — quantit. Bestimm. 459.  
 — schmiede, grüne Färbung der Haare 460.  
 — Untersch. v. Antimon, Arsen, Blei, Quecksilber, Silber, Zinn 469. 473 ff.  
 — Untersch. v. Eisen 470.  
 — — — Kadmium 475 ff.  
 — — — Nickel 488.  
 — vitriol 458 ff.  
 — im Brod 465.  
 Lactuca 261.  
 Lactucarium 261.  
 Lärchenschwamm 331 ff.  
 Lanthopin 256.  
 Lapis divinus 459.  
 — infernalis 437 ff.  
 Laudanin 237.  
 Laudanosin 237.  
 Laurocerasin 57.  
 Ledumcamphor u. -Oel 27. 42. 45.  
 — palustre 339 ff.  
 Leichenalkaloide 150 ff.  
 Leuchtgas 75. 80.  
 Leucin 150 ff.  
 Leucomaine 159.  
 Ligustrin 130.  
 Limatura Martis 494.  
 Limonin 130.  
 Linimente mit Ammoniak 20. 24.  
 Liquor ammonii caustic., spirit. etc. 20. 24.  
 — arsenicalis Bietti und Fowleri 363.  
 Lithargyrum 456 ff.  
 Lithium 520.  
 Lobeliaarten 272.  
 Lobelin 119 ff. 146. 264 ff. 272.  
 Lupinidin, Lupinin, Lupinotoxin 265.  
 Lupulin 339 ff.  
 Lycaconitin 142. 143. 146. 148. 215 ff.  
 Lycoctonin 215 ff.  
 Lytta vesicatoria und Pallasii 321.  
 Magentaroth 297.  
 Magnesia als Antidot 520.  
 — Untersch. von Mangan 498.  
 Malachitgrün 300 ff.  
 Mandeln 57.  
 Mangan 352. 362. 495 ff.  
 — oxyd 497.  
 — quant. Bestimm. 498.  
 — superoxyd 497.  
 — Untersch. v. d. Arsen-, Kupfer-, Zinkgruppe 496.  
 — Untersch. v. Chrom 500.  
 — — — Magnesia 498.  
 Maraschino 57.  
 Martiusgelb 300 ff.  
 Massicot 456 ff.  
 Mekonin 260.  
 Mekonsäure 16. 112. 237. 260. 544.  
 Melampyrum arvense 346.  
 Meloë 321.  
 Menyanthin 119 ff. 141. 339 ff.  
 Menispermis 313.  
 Mennige 15. 457.  
 Mercuracetamid 424.  
 Mercurialin 114. 145. 274.  
 Mercurius corrosivus 421 ff.  
 — solubilis Hahnemanni 421 ff.  
 Merktinte 437.  
 Messing 459 ff.  
 Metallgifte, Aufsuchung 16. 347 ff.  
 Metatoluidin 281 ff.  
 Methoden der Untersuchung, Allgem. 8.  
 Methode von Danger und Plandin 354.  
 — v. Dragendorff 117. 137.  
 — v. Duflos-Hirsch 353. 371.  
 — v. Erdmann-Uslar 116.  
 — — Fischer 354.  
 — — Focke 115.  
 — — Fresenius-Babo 348. 385.  
 — v. Graham 353.  
 — — Husemann 115.  
 — — Kaiser 354.  
 — — Marsh 376 ff.  
 — — Osann 390.  
 — — Otto 353.  
 — — Prollius 115.  
 — — Reinsch 388.  
 — — Rodgers-Girdwood 114.  
 — — von Schneider 352.  
 — — — Fife 353.  
 — — Schroeders 116.  
 — — Stas 112.  
 — — Siebold-Wöhler 355.  
 — — Thomas 115.

- Meth. v. Verrykens 357.  
 — — Wöhler 352, 355.  
 — — Zwenger 384.  
 Methylalkohol 26, 38,  
 39, 41.  
 — amin 24, 145, 158.  
 — conin 145, 271.  
 Methylenblau 297 ff.  
 — guanidin 159.  
 — parvolin 158 ff.  
 — und Aethylstrychnin  
 146, 147, 168 ff, 187.  
 — violett 299 ff.  
 Mezerium 339 ff.  
 Mineralsäuren 15, 320, 524.  
 Minium 457.  
 Mirbaneessenz 48.  
 Mohnfrüchte 237 ff, 260.  
 Molybdän 421.  
 Morphin 118—134, 148,  
 157, 168 ff, 237 ff.  
 — quantit. Bestimm. 261.  
 — Untersch. von Salicin  
 199, 247.  
 — Untersch. v. Sanguina-  
 rin, Populin, Syringin,  
 Papaverin etc. 247.  
 — Untersch. von Kodein  
 249.  
 — Untersch. v. Narkotin  
 249.  
 — Untersch. v. Narcein  
 258 ff.  
 — Untersch. v. Solanin  
 294.  
 — Untersch. v. Strychnin  
 170, 247.  
 Muscarin 158, 232.  
 Mutterkorn 276, 343.  
 Mydalin 158 ff.  
 Mydatoxin 158 ff.  
 Mydin 158 ff.  
 Mydriatica 208 ff.  
 Mylabris 321.  
 Myocetonin 142, 143, 146,  
 148, 215 ff.  
 Mytilotoxin 158 ff.  
 Myrrha 331 ff.  
 Napellin 216 ff.  
 Naphta aceti 26, 34, 38.  
 Naphtalin 46.  
 Naphtol 56.  
 Narcein 118—134, 142,  
 148, 237 ff, 257, 316.  
 — Untersch. v. Morphin,  
 Narkotin, Kodein 249 ff,  
 258.  
 — Untersch. v. Berberin  
 und Curarin 258.  
 Narkotin 118—134, 142,  
 147, 237 ff, 247 ff, 262.  
 — Untersch. v. anderen  
 Alkaloiden 168, 249,  
 251 ff.  
 Natrium 514 ff, 519.  
 — sulfantimoiat gegen  
 Alkaloide 129.  
 Natron, arsensaures und  
 arsenigsäures 363 ff.  
 — hydrat 15, 514 ff.  
 — kali, kohlensaur. 512.  
 — —, weinsaures 540.  
 —, kohlensaures u. saures  
 kohlensaures 523.  
 —, salpetersaures 515 ff.  
 Natrium causticum s. hy-  
 drium 514 ff.  
 — nitricum 515 ff.  
 — nitrosum 533.  
 — santonium 327.  
 Nelkenöl 43.  
 Nepalin 145, 148, 216 ff,  
 229.  
 Neriiodorcin u. Neriiodorin  
 309.  
 Neuridin 157 ff.  
 Neurin 157 ff.  
 Neusilber 484.  
 Nickel 351, 362, 484.  
 — Untersch. v. Eisen 362,  
 485 ff.  
 — Untersch. von Kobalt  
 485 ff.  
 — Untersch. v. Kupfer 488.  
 — — — Zink 485 ff.  
 Nicotianaarten 264.  
 Nicotin 16, 25, 114, 119—134,  
 146, 264 ff, 267 ff.  
 — Untersch. von Anilin,  
 Brucin, Chinin, Coniin,  
 Emetin, Papaverin,  
 Strychnin, Veratrin 272.  
 Nieswurz 139, 231.  
 Nitrobenzin 15, 19, 27, 48.  
 — Untersch. von Bitter-  
 mandelöl 50.  
 — in Liqueuren 50.  
 — glycerin 46.  
 — prussidnatrium 68.  
 — — geg. Alkaloide 125.  
 Nitrum 514 ff.  
 Nobel's Sprengöl 46.  
 Noces vomicae 112, 342.  
 Objecte d. Untersuch.,  
 Versendung, Conser-  
 vierung 1, 3.  
 — der Untersuch., Ver-  
 theilung 10.  
 Oblaten m. Bloifarben 448.  
 Oele, ätherische 15, 19,  
 28, 42, 138.  
 —, fette 46.  
 Oleum martis 494.  
 Ononin 131.  
 Opium 15, 237 ff, 241 ff.  
 — alkaloide 237 ff, 241 ff.  
 Orange l. 297 ff.  
 Organische Stoffe zu zer-  
 stören 348 ff.  
 Orthotolidin 146, 280.  
 Oxalsäure 16, 118, 350,  
 542.  
 — in Tinte 542.  
 — Untersch. v. Citronen-  
 und Weinsäure 543.  
 Oxyacanthin 130 ff, 142,  
 144, 145, 261.  
 Oxypikrinsäure 548.  
 Oxymel Aeruginis 459.  
 Palladium 421, 442.  
 — chlorid gegen Alka-  
 loide 127.  
 Papaverin 118—134, 142,  
 148, 237, 253 ff, 316.  
 — Untersch. von Nar-  
 kotin, Thebain, Theo-  
 bromin etc. 255.  
 — Untersch. v. Coniin u.  
 Nicotin 272.  
 Paraldehyd 38.  
 Paramenispermin 313.  
 Paramidophenol 279.  
 Paratolidin 146, 281.  
 Parillin 312.  
 Parvolin 158 ff.  
 Peptotoxin 158.  
 Percirin 129, 142—145,  
 161, 177 ff.  
 Persico 57.  
 Petroleum 27.  
 Petroleumäther 38, 42,  
 119.  
 Pfeffer 198.  
 — minzöl 43.  
 —, spanischer 332.  
 Pharaoschlangen 68.  
 Phellandrium 45.  
 Phenol, Phenylsäure, -al-  
 kohol 15, 19, 27, 51,  
 138.  
 Phloridzin 130 ff, 137.  
 Phosphor 15, 19, 28, 97, 110.  
 — antimonsäure als Rea-  
 gens 121.  
 — calcium, -kalium, -na-  
 trium 109.

- Phosphorige Säure 102, 109.  
 Phosphorige Säure als Reagens 437.  
 Phosphormolybdäns. als Reagens 120.  
 Phosphorpaste als Rattengift 108.  
 —, rother 110.  
 — säure 108, 536.  
 — — Modific. ders. 537.  
 — — Trennung v. Eisen 495.  
 — säure, Trennung von Thonerde 503, 506.  
 — wasserstoff 100, 109.  
 — wolframsäure als Reagens 121.  
 — zündhölzchen 99, 108.  
 Phytostigma venenosum 232.  
 Phytostigmin 118—134, 142, 146, 147, 232 ff., 249, 306.  
 — Untersch. v. Atropin, Aconitin, Chinidin, Cinchonin, Hyoseyanin 233.  
 — Untersch. v. Morphin 247.  
 — Untersch. v. Kodein 251.  
 — — — Thebain u. Papaverin 255.  
 Picolin 146, 287.  
 Pikrakonitin 217 ff.  
 Pikrinsäure 15, 138, 139, 141, 300, 320, 343, 534, 545.  
 — salpetersäure 545, geg. Alkaloide 127.  
 — salpetersäure Untersch. v. Santonin 320.  
 Pikrotoxin 119—134, 137, 142, 304, 313 ff., 320.  
 — Unterscheidung von anderen Bitterstoffen 340 ff.  
 — Untersch. v. Santonin 320.  
 Pilocarpin 132, 146, 147, 236.  
 Pilze 14, 232.  
 Piment 140, 146, 243, 271, 332.  
 Pinipikrin 45, 341.  
 Pinksalz 411.  
 Piperidin 145, 200.  
 Piperin 118—134, 138, 139, 141, 198, 319, 332.  
 Piperin, Untersch. v. Berberin 203.  
 Platin 421.  
 — chlorid geg. Alkaloide 125.  
 Plumbum v. Blei.  
 Polygalasäure 312.  
 Ponceau 297 ff.  
 Populin 119 ff., 140, 188, 228, 273.  
 Porzellangefässe zu gerichtl. Unters. 11.  
 Pottasche 514 ff.  
 Propylamin 146, 156, 274.  
 Protocolle gerichtl. chem. Untersuch. 2.  
 Prüfung d. Reagentien 12.  
 Pseudoaconitin 216 ff.  
 Pseudoanthin 159.  
 — tolnidin 280.  
 Ptomaine 150, 195, 212, 226, 289.  
 Pulvis ferri 494.  
 Putrescin 158 ff.  
 Pyridin 159, 265, 287.  
 Pyrogallussäure 550 ff.  
 Quantitative Bestimmung von Giften 7.  
 Quassia bitter u. Quassin 119 ff., 339 ff.  
 Quebrachin 131 ff., 143, 144, 145, 161 ff., 177 ff.  
 Quecksilber 13, 16, 351, 361, 389, 421, 433.  
 — aethyl 422.  
 — amalgame z. Plomben 421, 433.  
 — chlorid 421 ff., 434 ff.  
 — — geg. Alkaloide 127.  
 — chlorür 421 ff., 435.  
 — dämpfe 425.  
 — jodid u. jodür 15, 91.  
 — jodid-Jodkalium gegen Alkaloide 122.  
 — jodür-Jodkalium geg. Alkaloide 123.  
 —, metallisches 421 ff.  
 — methyl 421.  
 — oxyd 13, 421 ff., 435.  
 — —, salpetersaur 421 ff., 434.  
 — oxydul 15, 421, 435.  
 — — Hahnemann's 421, 435.  
 — oxydul, salpetersaures 421, 434.  
 — präcipitat 421, 436.  
 — räucherungen 425.  
 — rhodanür 68.  
 Quecksilbersulfid 421 ff., 435.  
 — Untersch. von Arsen, Antimon, Zinn 361, 437.  
 — Untersch. v. Gold 428, 437.  
 — Untersch. v. Cadmium 475 ff.  
 — Untersch. v. Kupfer 459.  
 — — — Silber 442 ff.  
 — — — Wisnuth 474.  
 Quercitrin 137.  
 Quillayarinde 310 ff.  
 — säure 311.  
 Rannunculol 141.  
 Rauschgelb 363.  
 Rautenöl 27, 43.  
 Reagentien, Prüf. ders. 12.  
 Realgar 15.  
 Regeln f. gerichtl. chem. Untersuch. 1.  
 Resorein 141, 552.  
 Rhinanthusarten 397.  
 Rhizoma Ari 327.  
 Rhodanallyl 69.  
 — kalium 61, 64, 68.  
 — — geg. Alkaloide 125.  
 Rhoeadin 229, 259.  
 Rhus Toxicodendron 327.  
 Ricinnsöl 46.  
 Rinnmann's Grün 478.  
 Rosulin 297 ff.  
 Rosmarinöl 43.  
 Rubidium 519.  
 Rum 28, 41.  
 Runkehrübenfaser 28, 40.  
 Ruta graveolens 45, 274.  
 Sabacillin 118 ff., 145, 146, 148, 181, 226 ff.  
 Sabatin 118 ff., 146, 147, 226 ff.  
 Sabina 45.  
 Saccharin 287.  
 Sadebaumöl 27, 42.  
 Säuren 15, 524 ff.  
 —, flüchtige 15, 19.  
 Safran 333.  
 — surrogat 297 ff.  
 Safranin 297 ff.  
 Salicin 119, 137, 149, 228, 293, 340.  
 Salicylsäure 28, 119, 139, 141, 552 ff.  
 Salpeter 514 ff.  
 — säure 525 ff., 532.  
 — — geg. Alkaloide 129, 132.

- Salpêtrige Säure 333.  
 Salzsäure 28. 525 ff. 534.  
 Samandrin 186.  
 Sanguinarin 124. 142. 143.  
 146. 229. 262 ff.  
 Santonin 119 ff. 141. 168.  
 317 ff.  
 Saponin 119 ff. 142. 149.  
 305. 309 ff.  
 Sapotoxin 311.  
 Saprin 158 ff.  
 Sarracinin 145. 276.  
 Sarsaparilla 312.  
 Saugepfropfen mit Zink-  
 oxyd 482.  
 Scammonium 331 ff.  
 Schlangengift 156.  
 Scheidewasser 525 ff.  
 Scherbenkohlalt 363 ff.  
 Schierling 264.  
 Schiesspulver 516.  
 Schöllkrautalkaloide 262.  
 Schrifftlettermetall 408.  
 Schwermetallgifte 387 ff.  
 Schwefelantimon 13. 410.  
 — arsen und Doppelsul-  
 furete desselb. 363 ff.  
 — blei 448 ff. 371. 373.  
 — kohlenstoff 27. 34. 38.  
 — Quecksilber 421 ff.  
 — säure 525 ff. 530.  
 — — als Reagens 129.  
 362. 530.  
 — wasserstoff 15. 27. 34.  
 70. 80. 359 ff.  
 — wasserstoff als Reagens  
 360.  
 Schweflige Säure 70. 82.  
 388.  
 Schweinfurter Grün 363.  
 372. 397.  
 Scillain 308.  
 Scillitoxin 307 ff.  
 Scopolia orientalis 213.  
 292. 296.  
 Secale cornutum 343.  
 Seidelbast 328. 339.  
 Seifenstein 523.  
 Seifenwurzel 309 ff.  
 Seignettesalz 540.  
 Selenige Säure 389.  
 Semen Cinae 317 ff.  
 Senegin 119 ff. 142. 149.  
 311.  
 Senföl, äther. 27. 69. 327.  
 Shikinin 338.  
 Siogellack m. Mennige 425.  
 ilber 13. 352 ff. 361.  
 437 ff.
- Silberflecken 439.  
 — glätte 456 ff.  
 —, metallisches 443.  
 — oxyd, salpetersaures u.  
 schwefelsaures 125.  
 437 ff. 443.  
 — oxydammon 437.  
 — Untersch. von Arsen,  
 Antimon, Gold, Queck-  
 silber, Zinn 361. 442.  
 — Untersch. v. Kadmium  
 475 ff.  
 — Untersch. von Kupfer  
 459.  
 — Untersch. v. Wismuth  
 473 ff.  
 Skatol 159.  
 Smalte 485.  
 Smilacin 312.  
 Soda 523.  
 Solanidin 132 ff. 142. 143.  
 293.  
 Solanin 118-134. 148. 213.  
 292 ff. 302. 306.  
 — Untersch. v. Morphin  
 294.  
 Solanumarten 292 ff.  
 Solutio Donavani 424.  
 Spartein 114. 132. 146.  
 264 ff. 273.  
 Specieller Theil 13.  
 Spiritus fumans Libavii  
 412.  
 — nitrico und muriatico  
 aethereus 38.  
 Springgurkenextr. 332 ff.  
 Stärkemehl 14.  
 — neben Strychnin 168.  
 Staphisagrin 225.  
 Stechapfel 14. 208.  
 Steinkohlentheeröl 51.  
 Sternanis 338.  
 Stibio kali tartaricum 402.  
 409.  
 Stickoxyd 70.  
 Stickoxydul 71.  
 Stramonium 208.  
 Strass 447.  
 Strontium, Untersch. von  
 Baryum und Calcium  
 513 ff.  
 Strophanthin 309.  
 Strychnin 118-134. 144.  
 146. 147. 157. 161 ff.  
 — quantit. Bestimm. 182.  
 — Unterscheid. v. Anilin  
 168.  
 — Untersch. von Atropin  
 (Hyoscyamin) 168. 212.
- Strychnin, Untersch. von  
 Berberin 201.  
 — Untersch. von Brucin  
 168 ff. 181 ff.  
 — Untersch. von China-  
 alkaloiden, Veratrin,  
 Narkotin 168. 194. 229.  
 249.  
 — Untersch. von Curarin  
 168 ff. 182 ff.  
 — Untersch. von Emetin  
 205 ff.  
 — Untersch. v. Methyl- u.  
 Aethylstrychnin 168.  
 — Untersch. v. Morphin  
 170. 247.  
 — Untersch. von Nicotin  
 und Coniin 168. 272.  
 Strychnosalkaloide 161.  
 .arten 161.  
 Styphninsäure 139. 300.  
 534. 548.  
 Sublimat 421 ff.  
 Sulfurete 15. 524.  
 Sulfite 84.  
 Sulfofuchsin 299.  
 Sulfur auratum Antimonii  
 (stibiati. aurant.) 410.  
 Superrevision 3.  
 Syringin 119 ff. 142. 143.  
 228 ff.
- Tabak 264.  
 Tapeten 997.  
 Tartarus ammoniatus, bo-  
 raxatus, depuratus, na-  
 tronatus, tartarizatus  
 540 ff.  
 — emeticus s. stibiatus  
 409.  
 — ferratus 491.  
 Taxin 146. 148. 288.  
 Taxus baccata 14. 288.  
 Terpentinöl 27. 42. 45.  
 Tetanin 158 ff.  
 Tetanocannabin 261.  
 Thallin 145. 284 ff.  
 Thallium 352. 507.  
 Thebain 118-134. 137.  
 146. 148. 237 ff. 251.  
 — Untersch. v. anderen  
 Alkaloiden 191. 255 ff.  
 Theerfarben 297.  
 Theobromin 118-134. 142.  
 195 ff. 316.  
 — Untersch. v. Berberin  
 201.  
 — Untersch. v. Morphin  
 247.

- Thierkohle 165.  
 Thonerde 502 ff.  
 —, essigsäure 507.  
 — gefässe z. Versendung von Objecten 1.  
 — hydrat 502 ff.  
 — kali, schwefelsaur. 507.  
 — Trennung von Eisen 492. 495.  
 — Trennung v. Phosphorsäure 503. 506.  
 Thymol 27. 44.  
 Tinctura Cantharidum 326.  
 — Jodi 91.  
 — ferri chlorati aeth. 494.  
 — martis Klaprothi 494.  
 Tinte 15. 489.  
 —, blaue 542.  
 —, sympathetische 485.  
 Titan 421.  
 Tollkirsche 15. 112. 208 ff.  
 Toluidin 279 ff.  
 Toluidendiamin 279.  
 Toxicolog. Versuche 17.  
 Traubensäure 541.  
 Triäthylamin 145. 158 ff. 274 ff.  
 — folium arvense 346.  
 — methylamin 24. 145. 158. 274.  
 — methylamin i. Mutterkorn 343.  
 — nitrocarbonsäure 545.  
 — — phenol 545.  
 — sulfocarbonate 39.  
 Turnbull's Blau 63.  
 Turpeth 333.  
 Typhotoxin 158.  
 Tyrototoxin 158 ff.  
  
 Uebermangansäure 496.  
 Ulexin 274.  
 Umbelliferenfrüchte 45.  
 Unguentum Cantharidum 326.  
 — hydrargyri 421 ff. 426.  
 — stibiatum 402.  
 Unterchlorige Säure 28. 84.  
 — phosphorigsaure Salze 109.  
 — salpetersäure 70.  
 Upas 161.  
 Uranverhindungen 502.  
 Urari 182.  
 Uretan 287.  
  
 Vanadin 421.  
 — schwefelsäure 132.  
 Veratrin 118—134. 140. 142. 144. 145. 146. 157. 226 ff. 249. 306 ff.  
 — Untersch. von Brucein, Chinin, Strychnin 168.  
 — Untersch. v. Colchicin 289.  
 — Untersch. von Emetin 205 ff.  
 — Untersch. v. Morphin 247.  
 — Untersch. von Nicotin und Coniin 272.  
 Veratroidin 226 ff.  
 Veratrumalkaloide 226 ff.  
 — arten 226. 231.  
 Verfahren, die einzelnen Gifte abzuscheiden 18.  
 Versilberung 437.  
 Verzinnete Geräthe 416 ff.  
 Vesuvium 301.  
 Victoriagelb 548.  
 Vinum stibiatum 402.  
 Vitriol, grüner 499 ff.  
 Vitriolöl 530.  
 —, weisser 477. 483.  
 Vorbereitung des Untersuchungsobject. 8. 348.  
 Vorproben 13.  
  
 Wachskerzen mit Arsenfarben 364.  
 — mit Zinnober 425.  
 Wachholderbeeren 45.  
 — öl 43.  
 Wasser von Zinkdächern 477.  
 — schierling 265.  
 Wein, Bleizucker haltend 454.  
 — geist 39.  
 — — mit Holzgeist verfälscht 39. 41.  
 — säure 118. 320. 539.  
 — —, bleihaltig 456.  
 — stein 539 ff.  
 Weiss, Kremnitzer 448 ff.  
 Wermuth 141. 340.  
 Wienerroth 363.  
 Wismuth 352 ff. 361. 442. 471 ff.  
 —, bas. Chlorid 471 ff.  
 — oxydsalze 471 ff.  
 — präparate, arsenhaltig 471.  
 — Untersch. von anderen Metall. 361. 474. 475 ff.  
 Wolfram 421.  
 Xanthogensäure 39.  
 Xanthokreatinin 159 ff.  
 — pikrit 201.  
 — rhiza apiifolia 201.  
 Zahnkitt aus Zinkoxychlorid 483.  
 — plomben 421 ff.  
 Zapfenlagermetall 408.  
 Zincum aceticum, chloratum, cyanatum, ferrocyanatum, oxydatum, valerianicum 477 ff. 483, vergl. auch 56. 63.  
 — sulfuricum 477 ff.  
 Zink 362. 477 ff.  
 — als Reagens 378.  
 — blech zum Dachdecken 478 ff.  
 — blumen 477 ff.  
 — bromid 90.  
 — chlorid geg. Alkaloide 134.  
 — chlorid 478 ff.  
 — jodid 91. 97. 477.  
 — legierungen 478.  
 —, metallisches 477 ff.  
 — oxychlorid 478. 483.  
 — oxyd 477 ff.  
 — — salze 477 ff. 483.  
 — Untersch. v. Chrom etc. 480.  
 — Untersch. v. Kadmium 481.  
 — Untersch. v. Thonerde 481.  
 — weiss 457. 477. 483.  
 Zinn 351. 361. 411 ff.  
 —, bleihaltig 411. 416.  
 — chlorid 15. 411 ff.  
 — chlorür 417.  
 — geräthe 411. 416.  
 — oxydul-Natron 412.  
 — salz 417.  
 — sulfid 412 ff.  
 — Untersch. v. Arsen u. Antimon 408. 413.  
 — Untersch. v. Kadmium 476.  
 — Untersch. von Kupfer 469.  
 — Untersch. von Quecksilber 437 ff.  
 — Untersch. von Silber 442 ff.  
 — Untersch. v. Wismuth 474.  
 Zinnober 15. 421 ff.  
 Zuckerschwefelsäure geg. Alkaloide 132.  
 Zwetschenwasser 57.

### Corrigenda:

Seite	9,	Zeile	7	von unten	lies:	„verloren“	statt	„zerloren“.
-	110,	-	9	-	-	„bekannt“	statt	„behannt“.
-	158,	-	18	-	oben	„Mytilotoxin“	statt	„Mytitotoxin“.
-	292,	-	5	-	-	„Colchicein“	statt	„Colchicin“.
-	300,	-	6	-	unten	„Pikrinsäure“	statt	„Pikriusäure“.
-	344,	-	12	-	-	„Weingeistes“	statt	„Weingeist es“.
-	379,	-	19	-	-	„Luit“	statt	„Lufl“.
-	395,	-	26	-	oben	„Arsenprobe“	statt	„Arsenrobe“.
408,	-	19	-	-	-	„Zink“	statt	„Zinn“.

