

heblicher Mengen von Huminstoffen vergl. Klut<sup>1)</sup>). Im übrigen wird in der allgemein für colorimetrische Untersuchungen üblichen Weise verfahren.

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Meine Versuche haben dargetan, daß Heilig's Angabe, die Oxydation des Eisenoxyduls mittels Salzsäure und Kaliumchlorat verlaufe unvollkommen, das auf diesem Prinzip beruhende Verfahren zur Bestimmung kleiner Eisenmengen in Wässern sei daher fehlerhaft, unzutreffend ist. Zur Erzielung einwandfreier Zahlen besteht die Voraussetzung, daß Säure- sowie Rhodanzusatz in dem zu untersuchenden Wasser derselbe ist wie in der Vergleichsflüssigkeit.

2. Es wird ferner darauf hingewiesen, daß die elektrolytisch weitgehend dissoziierten Säuren (Salzsäure, Salpetersäure) oder allgemein gesprochen die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration bei der colorimetrischen Eisenbestimmung eine große Rolle spielt. Je stärker die Säure ist, um so mehr wird die wenig ionisierte Verbindung Fe(CNS)<sub>3</sub> in ihre Ionen Fe<sup>+++</sup> und CNS' gespalten. Die volle Farbenintensität wird bei einem geringen Säuregrad der Lösung entfaltet. Bei Gegenwart von weniger, unter diesem Optimalpunkt liegender Säuremenge tritt die Färbung zurück.

3. Kaliumrhodanid übt die entgegengesetzte Wirkung aus: Je größer der Zusatz, um so stärker die Färbung. (Aufhebung der elektrolytischen Dissoziation, Bildung des roten Fe(CNS)<sub>3</sub> durch Massenwirkung.)

4. Unter Berücksichtigung der Punkte 2 und 3 (verhältnismäßig wenig Säure, erheblicher Überschuß an Kaliumrhodanid) läßt sich die Empfindlichkeit der Reaktion erheblich steigern, indem noch 0,02 mg Eisen im Liter Wasser ermittelt werden können.

<sup>1)</sup> Mitteilungen a. d. Kgl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung 1909, 12, 174; diese Zeitschrift 1911, 21, 70.

## Referate.

### Forense Chemie.

**W. J. Dilling:** Eine Fehlerquelle bei Fleitmann's Test. (Pharmaceutical Journ. [4] 33, 811; Chem. Zentralbl. 1912, I, 376.) — Bei einer forensischen Untersuchung von Harn konnte nach Reinsch und Marsh keine Reaktion auf Arsen erhalten werden, während die Reaktion nach Fleitmann positiv ausfiel. Versuche ergaben, daß Purin und Oxypurin genau so wie Arsenverbindungen Silbernitrat nach Fleitmann's Verfahren zu Silber reduzieren. Fleitmann's Test zum Nachweis geringer Spuren Arsen beruht auf der Reduktion der betreffenden Arsenverbindung zu Arsenwasserstoff, welcher einen mit Silbernitrat getränkten Papierstreifen unter Abscheidung von Silber schwärzt.

W. P. Neumann.

**A. Grutterink:** Beiträge zur mikrochemischen Untersuchung einiger Alkaloide. (Zeitschr. analyt. Chem. 1912, 51, 175—234.) — Verfasserin prüfte die Strychnosalkaloide, Strychnin und Brucin und fand Metanitrobenzoesäure und Paranitrobenzoesäure zum Nachweise brauchbar, indem sie auf mikrochemischem Wege charakteristisch krystallisierende Verbindungen geben. Das gleiche wurde beobachtet:

Mit Paranitrobenzoesäure	bei	Tropacocain
„ Dinitrobenzoesäure	„	Hydrastin, Novokain, Brucin, Strychnin
„ Trinitrobenzoesäure	„	Novokain, Tropacocain, Strychnin, Brucin
„ Dinitroanissäure	„	Hydrastimid
„ Dioxybenzoesäure	„	Cinchonin
„ Trioxybenzoesäure	„	Chinidin
„ Opiansäure	„	Brucin
„ Mekonsäure	„	Chinidin
„ Mellithsäure	„	Chinidin, Cinchonidin
„ Napthalinsulfonsäure	„	{ Hydrastinin, Hydrastin, Strychnin, Tropacocain, Cinchonidin (Nikotin, Hydrastimid)
„ Orthokresotinsäure	„	Hydrastimid

Kaliumpermanganat hat sich als ein wertvolles Reagens zum mikrochemischen Nachweis des Hydrastinins, des Tropacocains und des Kotarnins erwiesen.

M. Pleißner.

**Otto Herrmann:** Eine biologische Nachweismethode des Morphins. (Biochem. Zeitschr. 1912, **39**, 216—231.) — Verf. spritzte unter die Rückenhaut weißer Mäuse von 16—20 g Gewicht Morphindosen von 15 mg bis 0,005 mg. Der Rücken nimmt nach Ablauf von 4—15 Minuten, je nach der Höhe der Gabe, eine lordotische Krümmung an; es treten leichte spatistische Paresen in den Hinterbeinen auf, sodaß die Beine in stärkerer Streckstellung als gewöhnlich gehalten werden und der Gang des Tieres erschwert erscheint; der Schwanz beginnt sich in S-förmiger Krümmung aufzurichten, bis er sich schließlich über den Rücken des Tieres legt, sodaß sich die Spitze über den Ohren befindet. Das ganze Verhalten der Maus macht den Eindruck einer gesteigerten Unruhe und Reflexerregbarkeit, sodaß sie auf leise Geräusche, besonders auf den akustischen Reiz hoher Klänge erschreckt in die Höhe springt. Es wurde ferner untersucht die Wirkung von 0,2 und 0,1 mg salzsaurem Papaverin mit Erfolg; kleinere Gaben blieben ohne Erfolg; phosphorsaures Codein erzielt mit derselben Regelmäßigkeit die gleiche Reaktion wie Morphin, aber erst in der zehnfachen Dosis. Dosen von 0,5 und 0,1 mg salzsaurem Dionin blieben ohne Wirkung. Die Wirkung von salzsaurem Heroin ist im allgemeinen der des Morphins gleich. Die Grenze liegt etwas tiefer, 0,005 mg ist die maximale Reaktion. Die Reaktion des salzsauren Apomorphins liegt zwischen 1 und 0,1 mg. Salzsaures Nicotin wirkte etwa 50-mal so schwach als Morphin. Die Krümmung des Schwanzes trat ebenso auf wie beim Morphin, aber zugleich mit einer vollständigen Lähmung der Hinterbeine, sodaß die Tiere sich nicht bewegen konnten. Opiumextrakt wirkte dem Morphinumgehalt entsprechend. Der Vorzug der biologischen Methode gegenüber der chemischen besteht darin, daß keine umständlichen Reinigungsverfahren notwendig sind und daß Morphin auch im Blutserum und in den Organen nachgewiesen werden kann. In den Fällen, wo die chemische Methode versagt, die biologische aber positiv ist, rät Verf. bei der Unsicherheit des Tierexperiments ab, sie zur endgültigen Entscheidung zu verwerten.

M. Pleißner.

**G. D. Lander und H. W. Winter:** Antipyrin in der toxikologischen Analyse. (Analyst 1913, **38**, 97—98.) — F. A. Steensma's Reagens eignet sich vorzüglich zum Nachweise von Antipyrin. Es wird dargestellt, indem 1 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 100 ccm einer Lösung von 5 ccm 25 % iger Salzsäure in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst werden. Eine Lösung, die eine Spur Antipyrin enthält, gibt beim Eindampfen mit 5 ccm dieses Reagens eine schöne rosarote Färbung, die ziemlich beständig ist. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure verschwindet die Färbung, tritt aber beim Verdünnen wieder auf. Als bestes Lösungsmittel zur Extraktion des Antipyrins hat sich Chloroform erwiesen, während Petroläther es überhaupt nicht löst und

Äther, Äthylacetat und Benzin nur verhältnismäßig geringe Mengen Antipyrin lösen. Aus Urin kann das Antipyrin direkt, ohne weiteres vorheriges Reinigungsverfahren extrahiert werden. In Eingeweiden läßt sich das Antipyrin nachweisen, wenn es daraus nach dem Verfahren von Stas-Otto ausgezogen wird. In solchen Auszügen weist das Steensma'sche Reagens mit Sicherheit noch 1 mg in 4 Unzen (113 g) nach; bei geringen Mengen ist der Ausfall zweifelhaft oder negativ. *C. A. Neufeld.*

**Herbert S. Shrewsbury:** Der Wert der Guajacreaktion auf Blutflecken. (Analyst 1913, 38, 186—190.) — Obschon Sutherland u. a. die Guajacreaktion auf Blutflecken verwerfen, ist der Verf. von ihrem Wert überzeugt, wenn sie richtig ausgeführt wird. Wenn sie allein auch nicht beweiskräftig sein soll, so kommt ihr doch zusammen mit anderen beweisenden Tatsachen eine große Bedeutung zu. Zur Ausführung dieser Reaktion gibt der Verf. folgende Anweisung: Zunächst stellt man die Guajaclösung jedesmal frisch her. Hierzu wäscht man etwa 1 g des Harzes dreimal mit Alkohol und schüttelt den Rückstand mit 100 ccm Alkohol, bis dieser strohgelb gefärbt ist. Jetzt legt man ein kleines Stückchen des zu prüfenden Stoffes auf ein aschefreies Filter, welches sich in einer flachen Porzellanschale befindet, und befeuchtet es mit 2—3 Tropfen Wasser. Hierauf prüft man das Filtrierpapier, ob es rote Flecken zeigt. Sollen Flecken auf einer Waffe oder einem sonstigen Gegenstande geprüft werden, so wird der Gegenstand mit feuchtem Filtrierpapier vorsichtig abgerieben. Man gibt jetzt 1—2 Tropfen der frischen Guajaclösung auf den Flecken. Wenn innerhalb einiger Sekunden keine Färbung entsteht, fügt man einen Tropfen 20%ige Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu. Wenn nun Blut zugegen ist, tritt nach dem Zusatz der Guajaclösung allein keine Färbung auf, dagegen entsteht sofort eine Blaufärbung auf den weiteren Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds. Blut reagiert nie mit Guajac allein, während verschiedene Stoffe, wie Oxydasen, dies tun. Wichtig ist, daß die Blaufärbung auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd sofort auftritt; später eintretende Färbungen sind nicht zu berücksichtigen. Allerdings geben gewisse Substanzen, wie Kupfersalze und manche Pflanzenextrakte die Reaktion auch, doch glaubt der Verf. mit ihrer Anwesenheit im allgemeinen nicht rechnen zu brauchen. — In der Diskussion weist Wilcox darauf hin, daß außer Blut doch viele Stoffe die Reaktion in ganz gleicher Weise geben, weshalb er sie auch verlassen hat. *C. A. Neufeld.*

**Loock:** Über quantitativen Blutnachweis. (Zeitschr. öffentl. Chem. 1913, 19, 423—430.) — Verf. bespricht die verschiedenen bisher angewandten Verfahren zur Bestimmung der Menge des Blutes auf Kleidungsstücken: Bestimmung der Trockensubstanz vor und nach dem Auswaschen, die colorimetrische Bestimmung der Blutfarbstoffe, die Bestimmung des Hämatins, die Bestimmung der Dichte des wässerigen Auszuges und endlich das biologische Verfahren. Verf. empfiehlt, vom Eiweißgehalt des Blutes, der nur in den Grenzen 15—18% schwankt, auszugehen. Die Gewebe werden zunächst mit 0,8%iger Kochsalzlösung ausgezogen, bis kein koagulierbares Eiweiß mehr in Lösung geht, und mit Wasser das Ausziehen beendet. In dem Auszuge wird der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt und das Eiweiß und die Menge des Blutes berechnet. Die Menge des aus den Geweben stammenden Stickstoffes ist nur gering. Die Leichtigkeit der Löslichkeit des Blutes nimmt mit steigendem Alter ab. Bei älteren Blutflecken auf nichtwollenen Geweben muß 5%ige Kalilauge zum Ausziehen verwendet werden. Auf Wollstoffen wird die Blutmenge dadurch bestimmt, daß gleichgroße Stücke des blutbefleckten und blutfreien Gewebes auf Stickstoff untersucht wird. Die Differenz ergibt dann den Stickstoffgehalt des vergossenen Blutes und kann von ihm aus auf die Blutmenge geschlossen werden. *M. Pleißner.*

**P. Aleixandre:** Über eine neue mikrochemische Reaktion des Spermas (Zeitschr. analyt. Chem. 1912, 51, 473—475.)