

Beiträge zur forensischen Chemie.

Von

H. Melzer.

(Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

I. Nachweis von Phenol und Bittermandelöl (Benzaldehyd).

Bekanntlich bilden Phenol und Aldehyd bei Gegenwart von Wasser entziehenden Mitteln Dioxytriphenylmethan¹⁾, steigt dabei die Temperatur oder arbeitet man direct bei höherer Temperatur, so entstehen, zumal bei längerer Einwirkung, harzartige Producte, welche sich mit intensiv violettblauer Farbe in Alkalien lösen.²⁾

Versetzt man Bittermandelöl (Benzaldehyd) mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich dasselbe tief braun. Fügt man alsdann Phenol zu und erhitzt, so geht die Farbe in Roth über und es bilden sich harzartige Massen, welche in Wasser (namentlich säurehaltigem) unlöslich, in Alkalien aber mit prachtvoll violettblauer Farbe löslich sind.

Man kann dieses Verhalten von Benzaldehyd und Phenol ganz gut benutzen, um beide in gerichtlichen Fällen nachzuweisen.³⁾

Zur Ausführung der Prüfung auf Phenol oder Benzaldehyd verfährt man am besten folgendermaassen:

Man fügt zu 1 cc Phenol haltender, wässriger Flüssigkeit (wozu natürlich das Destillat bei forensischen Untersuchungen auf flüchtige

¹⁾ Russanow, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 1944 (1889). — Vergleiche O. Fischer, Liebig's Annalen **206**, 153, (1880). — O. Döbner, daselbst **217**, 227, 230 (1882).

²⁾ Vergl. A. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **5**, 26 (1872).

³⁾ Die Homologen des Phenols geben natürlich ähnliche Farbenreactionen, desgleichen andere Aldehyde.

Gifte dienen kann) 2 cc concentrirte Schwefelsäure, sowie ein bis zwei Tropfen Benzaldehyd und kocht einmal auf. Ist auf Benzaldehyd zu prüfen, so gibt man statt dessen einige Tropfen Phenol zu.

Die anfangs gelblich braune Masse wird dunkelroth und es scheiden sich bei nicht allzu verdünnten Lösungen rothe Harzmassen ab. Alsdann lässt man erkalten, fügt 10 cc Wasser und so viel 20 procentige Kalilauge hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt.

Bei Anwesenheit von Phenol tritt dann die erwähnte Farbe hervor.

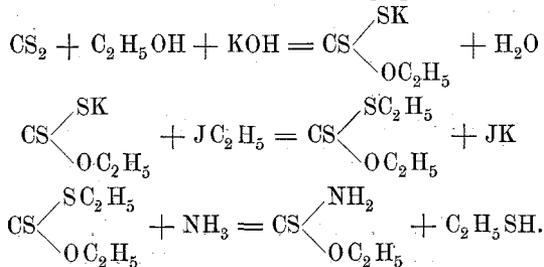
Schüttelt man, nachdem die Lösung angesäuert ist, mit Aether, so nimmt dieser den Farbstoff auf. Nach dem Verdunsten mit Wasser und Alkohol aufgenommen, färbt sich die Lösung auf Zusatz von Alkalien blau; auf Zusatz von Säure aber wird sie wieder entfärbt.

1 cc einer 0,05 procentigen Lösung von Phenol und 1 Tropfen Benzaldehyd geben noch sehr deutlich die blaue Farbe, was einer Empfindlichkeitsgrenze von circa 0,0005 g Phenol entspricht.

II. Nachweis von Schwefelkohlenstoff.

Die altbekannte Reaction auf Schwefelkohlenstoff mittelst Bildung von xanthogensaurem Kali (und Nachweis desselben mit Kupfersulfat) lässt sich auch weiter benutzen, um das xanthogensaure Kali in Mercaptan, respective in Rhodankalium überzuführen und ersteres an seinem widerlichen Geruche, letzteres durch die bekannte Eisenreaction nachzuweisen und zu erkennen.

Behandelt man xanthogensaures Kali mit Alkyljodiden, so entstehen die Dialkylester der Dithiocarbonsäure, welche mit Ammoniak leicht in Mercaptan und Thiocarbaminsäureester gespalten werden können.¹⁾

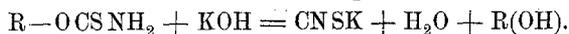


Der Mercaptangeruch macht sich noch in ziemlich verdünnten Lösungen von Schwefelkohlenstoff bemerkbar, in denen auf Zusatz von

¹⁾ Salomon, Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **8**, 114 (1874). — Vergl. auch Mylius, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **6**, 312 (1873).

alkoholischer Kalilauge und Kupfersulfat keine Abscheidung von Xanthogenat mehr erfolgt.

Die Thiocarbaminsäureäther werden aber auch von alkoholischem Kali in Rhodankalium und Alkohol zerlegt



Zur Ausführung der Prüfung auf Schwefelkohlenstoff verfährt man am besten folgendermaassen:

a. Nachweis mittelst Bildung von Mercaptan.

Ein Tropfen Schwefelkohlenstoff wird mit alkoholischer Kalilauge versetzt, wobei nach kurzer Zeit eine Abscheidung von xanthogensaurem Kali erfolgt. Hierzu werden 10 Tropfen Jodäthyl gefügt und kurze Zeit ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Minute) gekocht. Nach dem Erkalten werden circa 2 cc wässriges Ammoniak hinzugefügt und wieder gekocht. Lässt man dann erkalten und stumpft eventuell das überschüssige Ammoniak mittelst Salzsäure ab, so macht sich der scheussliche Geruch nach Aethylmercaptan höchst intensiv bemerkbar.

Derselben Operation wurde 1 cc einer 1 procentigen alkoholischen Lösung von Schwefelkohlenstoff mit 1 cc 20 procentiger alkoholischer Kalilauge und 5 Tropfen Alkyljodid unterworfen, wobei ebenfalls der Mercaptangeruch noch sehr intensiv auftrat.

2 cc einer 0,1 procentigen alkoholischen Schwefelkohlenstoff-Lösung liessen — namentlich wenn am Schluss mit Wasser verdünnt wurde — ebenfalls den widerlichen Mercaptangeruch deutlich erkennen, was einer Empfindlichkeit von circa 1—2 mg Schwefelkohlenstoff entspricht.

Ueber den Nachweis des Schwefelkohlenstoffes im ätherischen Senföl mittelst Bildung von Mercaptan wird an anderer Stelle berichtet werden.

b. Nachweis mittelst Bildung von Rhodankalium.

Bei der Behandlung von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischer Kalilauge und Jodalkyl entstehen, wie oben klar gelegt, ebenfalls durch Zersetzung mit Ammoniak neben Mercaptan die Thiocarbaminsäureester. Dieselben lassen sich leicht durch alkoholische Kalilauge in Rhodankalium und Alkohol zerlegen



Fügt man daher zu obigen, Mercaptan und Thiocarbaminsäureester enthaltenden, ammoniakalischen Lösungen noch etwas alkoholische Kalilauge und kocht stark, lässt alsdann erkalten und übersättigt mit Salz-

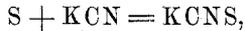
säure, so entsteht auf Zusatz von Eisenchloridlösung die bekannte Rothfärbung durch Bildung von Rhodaneisen.

In 1 cc einer 1 procentigen alkoholischen Schwefelkohlenstofflösung entstand die Reaction noch sehr deutlich.

Beilstein und Geuther¹⁾ erhielten beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoff über erhitztes Natriumamid Rhodannatrium



Da das Natriumamid aber schwierig zu handhaben ist, versuchte ich durch Ueberleiten von Schwefelkohlenstoff über glühendes geschmolzenes Cyankalium dasselbe in Rhodankalium umzuwandeln. Leitet man Schwefelkohlenstoff durch glühende Röhren, so zerfällt er in seine Bestandtheile und der entstandene Schwefel bildet mit dem Cyankalium in der Glühhitze Rhodankalium



welches in bekannter Weise in der Schmelze nachzuweisen ist. Zweckmässig ist es dabei, einen Strom eines indifferenten Gases (zum Beispiel Kohlensäure) durch den Apparat streichen zu lassen, um eine Oxydation des Schwefels einerseits und des Cyankaliums andererseits möglichst zu verhüten.

Löst man dann nach dem Erkalten die Schmelze in Wasser, gibt zur Zersetzung des überschüssigen Cyankaliums Salzsäure im Ueberschusse zu (Vorsicht!) und versetzt mit Eisenchlorid, so entsteht bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff in Folge von gebildetem Rhodankalium die bekannte blutrothe Färbung durch Rhodaneisen.

Auch hierbei arbeitet man zweckmässig mit verdünnten Lösungen.

Zur Ausführung der Prüfung auf Schwefelkohlenstoff mittelst Bildung von Rhodankalium verfährt man am besten folgendermaassen:

Man leitet mit Wasser gewaschene Kohlensäure in ein leeres kleines Gläschen, welches mit einem Korke verschlossen ist, durch welchen zwei rechtwinkelig gebogene Glasröhrchen führen, von denen das eine, bis zum Boden des Gefässes reichend, zum Einleiten, das andere, unter dem Kork mündend, zum Ableiten des Gases dient. In dieses Gläschen kommt später die auf Schwefelkohlenstoff zu untersuchende Flüssigkeit, wozu bei forensischen Untersuchungen das wässrige Destillat dient.

An die kurze Glasröhre schliesst man zweckmässig ein U-förmig gebogenes, mit Bleiessig theilweise gefülltes Röhrchen so an, dass das

¹⁾ Liebig's Annalen 108, 92 (1858).

Gas dasselbe passieren muss, wobei etwa beigemengtes Schwefelwasserstoffgas¹⁾ zurückgehalten wird, und leitet schliesslich das Gas durch ein Chlorcalciumröhrchen in eine circa 1 m lange und 10 mm weite, in einem Verbrennungsofen liegende, schwer schmelzbare Glasröhre.

Diese beschickt man zuvor mit einigen Grammen gepulverten Cyankaliums, welches man in derselben mit Hilfe eines langen Glasstabes passend in dünner Schicht ausbreitet.

Die aus einem Kipp'schen Apparat entwickelte Kohlensäure durchstreicht den ganzen Apparat und verdrängt die darin befindliche Luft, so dass schliesslich nur noch Kohlensäure in demselben enthalten ist.

Alsdann stellt man die Kohlensäurezufuhr ab, zündet die Flamme an und wartet, bis das Cyankalium in der Röhre geschmolzen ist. Ist dieses eingetreten, so giesst man die zu untersuchende Flüssigkeit in das vorher erwähnte leere Gläschen und lässt nun einen mässigen Kohlensäurestrom durch den Apparat streichen. Derselbe durchströmt die Flüssigkeit, nimmt den eventuell darin enthaltenen Schwefelkohlenstoff gesättigt mit, und letzterer verwandelt sich dann mit dem geschmolzenen Cyankalium in Rhodankalium. Schliesslich kann durch leichtes Erwärmen der Flüssigkeit das Uebertreiben des Schwefelkohlenstoffs vervollständigt werden.

Nachdem der Apparat circa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde im Gange gewesen, was für qualitative Analysen völlig ausreichend ist, lässt man langsam erkalten, stellt die Kohlensäurezuführung ab und löst den Inhalt der Glasröhre in Wasser.

Die Lösung liefert dann, in oben angegebener Weise mit Salzsäure übersättigt, bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff im Untersuchungsobjecte mit Eisenchlorid blutrothe Färbung.

Bei Anwendung von 5 cc einer 0,1 procentigen wässerigen Lösung von Schwefelkohlenstoff trat die Färbung mit Eisenchlorid noch sehr deutlich auf, was einer Empfindlichkeitsgrenze von circa 0,005 g Schwefelkohlenstoff entspricht.

Von Wichtigkeit ist, in dem Apparate durch die Kohlensäure möglichst vollständig die Luft zu vertreiben, welche leicht nachtheilig einwirken kann. Desgleichen empfiehlt es sich, verdünnte Lösungen von Schwefelkohlenstoff anzuwenden, weil dann einerseits leichter

1) Andere flüchtige Schwefelverbindungen, welche durch Bleiessig nicht zurückgehalten werden, geben natürlich ebenfalls zur Bildung von Rhodankalium Veranlassung, was zu berücksichtigen ist.

Schwefelwasserstoff zurückgehalten werden kann, andererseits die Bildung von Rhodankalium ohne Entzündung des gebildeten Schwefels vor sich geht.

Nachweis von Schwefelkohlenstoff in der Luft mittelst Bildung von Rhodankalium.

Der Nachweis des Schwefelkohlenstoffs mittelst Rhodankaliumbildung lässt sich auch ganz gut zum Nachweise des Schwefelkohlenstoffes in der Luft, da er eingeathmet bekanntlich stark giftig wirkt, benutzen.

In einem Zimmer von circa 50 Cubikmeter Inhalt wurden 50 g Schwefelkohlenstoff zerstäubt und schliesslich mittelst eines Gasometers 15 Liter Luft dem Raume entnommen. Dieselben wurden dann mit Kohlensäure stark vermengt und über glühendes Cyankalium in oben erörterter Weise geleitet. Man mengt die Luft zweckmässig mit der Kohlensäure in einem grösseren Glaskolben, in den man in geeigneter Weise beide Gase zusammen eintreten lässt, und welcher an Stelle des erwähnten Gläschens, das zur Aufnahme der Schwefelkohlenstoff haltenden Flüssigkeit dient, in den Apparat eingeschaltet wird.

Nachdem sämtliche, im Gasometer enthalten gewesene Luft den Apparat passirt hat, lässt man erkalten und prüft den Inhalt der Glasröhre in bekannter Weise auf Rhodankalium.

Die dem Zimmer entnommenen 15 Liter Luft gaben eine ausgezeichnete blutrothe Färbung als die Cyankaliumschmelze in Salzsäure gelöst und mit Eisenchlorid versetzt wurde.

Sind andere flüchtige Schwefelverbindungen in der Luft enthalten, so gilt darüber natürlich dasselbe, was Seite 349, Anmerkung 1 gesagt worden ist. In wie weit diese Methode geeignet ist, quantitative Bestimmungen von Schwefelkohlenstoff in der Luft zu ermöglichen, darüber sind noch Versuche im Gange.

III. Nachweis von Pikrotoxin, Coniin und Nicotin.

Die meisten Reactionen auf Alkaloide beruhen auf Farbenveränderungen, welche sie mit concentrirten Mineralsäuren in den mannigfachsten Combinationen zu geben im Stande sind. Ueber den Mechanismus, der sich bei diesen Reactionen abspielt, sind wir mit wenigen Ausnahmen noch völlig im Unklaren. Ja selbst bei Reactionen, welche wie beim Nachweis von Morphin nach Pellagri auf chemisch erkannten Vorgängen beruhen, sind wir auch in Betreff der hierbei entstehenden Farben etc. noch nicht im Stande, diese chemisch zu definiren.

Auch die an dieser Stelle mitgetheilten Farbenreactionen einzelner Alkaloide sind rein empirisch. Trotz aller möglichen Versuche, die Farbstoffe zu isoliren, gelang dies nicht, jedoch werden die Arbeiten nach dieser Richtung hin fortgesetzt werden.

a. Nachweis von Pikrotoxin mittelst Benzaldehyd und concentrirter Schwefelsäure.

Dem Bitterstoffe Pikrotoxin fehlt bisher eine charakteristische Reaction; abgesehen von seiner intensiven Bitterkeit und der allerdings bei reinen Substanzen charakteristisch hervortretenden orangen Färbung beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure, die aber selbst bei geringen Mengen von Verunreinigung auch oft im Stiche lässt, dürfte beim forensisch-chemischen Nachweise von kleinen Mengen Pikrotoxin seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser von Wichtigkeit sein, wodurch man es leicht rein aus seinen heiss gesättigten Lösungen in charakteristischen Nadeln erhalten kann.

Eine eigenthümliche, selbst bei kleinen Mengen deutlich hervortretende Reaction liefert Pikrotoxin mit Benzaldehyd und concentrirter Schwefelsäure.

Lässt man auf eine Spur Pikrotoxin 1 bis 2 Tropfen etwa mit gleichen Theilen Alkohol verdünnten Benzaldehyd tropfen und gibt vorsichtig einen Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure zu, so färbt sich das Pikrotoxin deutlich roth. Bewegt man nun das Gläschen hin und her, so ziehen sich von der Stelle, an welcher die Substanz liegt, rothe Streifen durch die Flüssigkeit.

Da Benzaldehyd und concentrirte Schwefelsäure auch schon für sich gelbbraune Färbungen geben, verdünnt man ersteren zweckmässig mit Alkohol, um diese Färbung möglichst aufzuheben. Alsdann erscheint die Flüssigkeit hellgelb gefärbt, in der sich die dunkelrothen Töne des Pikrotoxins wunderschön abheben.

Andere wasserentziehende Substanzen, Zinkchlorid, Phosphoroxchlorid etc. geben unter geeigneten Bedingungen eben solche Farbenreactionen. Benzotrithlorid verhält sich ähnlich wie Benzaldehyd.

Arbeitet man mit grösseren Mengen, so entstehen wundervoll blaurothe Farbtöne, deren Isolirung trotz vieler Versuche leider auch noch nicht gelungen ist, sondern späteren Untersuchungen vorbehalten werden muss.

Nach E. Schmidt¹⁾ zerfällt das Pikrotoxin beim Kochen mit Chloroform oder Benzol in Pikrotoxinin und Pikrotoxin. Welchem von beiden

¹⁾ Liebig's Annalen 222, 340 (1884).

die Eigenschaft zukommt diese Farben beim Zusammenbringen mit Benzaldehyd und Schwefelsäure hervorzurufen, oder ob sie nur das Pikrotoxin erzeugt, wird später mitgetheilt werden.

b. Nachweis von Coniin und Nicotin.

Für die nach dem Stas-Otto'schen Verfahren zur Isolirung der Alkaloide in alkalisch-wässriger Lösung mit Aether ausschüttelbaren flüssigen Basen Coniin und Nicotin besitzen wir, im Gegensatz zu den meisten anderen Alkaloiden, noch sehr wenige charakteristische Reactionen, welche sich noch erheblich schwieriger gestalten, falls die Substanzen nur in geringer Menge vorhanden sind, was meistens für Vergiftungsfälle zutreffen wird.

Die Kenntniss beider Alkaloide datirt schon seit dem Ende der zwanziger Jahre dieses Jahrhunderts, aber obschon der Chemismus derselben klar gelegt, ja sogar das Coniin synthetisch¹⁾ dargestellt worden ist, sind nach forensisch-chemischer Seite hin bisher wenige Erfolge erzielt worden.

Die seitherigen charakteristischen Unterschiede zwischen beiden Alkaloiden sind:

Coniin:	Nicotin:
1. In Wasser schwer (1:100) löslich, und zwar in der Kälte mehr als in der Wärme, weshalb gesättigte Lösungen sich beim Erhitzen trüben.	Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.
2. Mit Metallsalzen entstehen in Coniinlösungen schwerer Fällungen als in gleichen Nicotinlösungen, das heisst erstere müssen concentrirter sein.	Mit Metallsalzen entstehen schon in verdünnten Lösungen leicht Fällungen.
3. Mit Salzsäure entsteht ein krystallinisches salzsaures Salz. ²⁾	Mit Salzsäure bildet es ein amorphes salzsaures Salz. ³⁾
4. Mit Jod entsteht in ätherischer Lösung harzige Abscheidung.	Bildet mit Jod in ätherischer Lösung äusserst charakteristische Krystalle (Roussin'sche Krystalle.)

¹⁾ Ladenburg, Liebig's Annalen **247**, 80 (1888).

²⁾ Barral, Liebig's Annalen **44**, 281 (1842). — Wertheim, Liebig's Annalen **100**, 335 (1856). — Otto, Anleitung zur Ausmittlung der Gifte, 6. Auflage 1884, S. 49. — Zepharowich, Jahresber. über d. Fortschr. der Chemie (Will) 1863, S. 434.

³⁾ Otto, Anleitung zur Ausmittlung der Gifte, 6. Auflage 1884, S. 46.

Für die Unterscheidung beider Alkaloide in chemischer Hinsicht kommen eigentlich nur 3 und 4 in Betracht. Leider aber beansprucht die Bildung Roussin'scher Krystalle verhältnissmässig viel Substanz, so dass auch diese charakteristische Reaction beim Vorhandensein geringer Mengen nicht mehr gut anwendbar ist.

Das salzsaure Salz ist für Coniin allerdings recht charakteristisch und wird in allen den Fällen, in welchen es sich wissentlich um Coniin handelt, zur Charakterisirung werthvolle Dienste leisten. In anderen, minder positiven Fällen werden andere beigemengte Basen, welche leicht aus fauligen Kadavern¹⁾ mit isolirt werden können, natürlich auch mehr oder weniger ähnliche Salze liefern.

Es fehlt demnach an einem specifischen, selbst bei kleinen Mengen noch anwendbaren Erkennungs-, respective Unterscheidungsmittel für Coniin und Nicotin. Die auf diesem Gebiete herrschende Unsicherheit veranlasst mich, einige Reactionen mitzuthellen, die mir beim Arbeiten mit beiden Alkaloiden aufgestossen sind.

1. Nachweis von Coniin mittelst Schwefelkohlenstoffs.

Lässt man Schwefelkohlenstoff auf reines Coniin einwirken, so geschieht dies unter explosionsartiger Heftigkeit, wobei starke Wärmeentwicklung stattfindet. Die Masse wird glasig dickflüssig, wobei sie sich intensiv gelb färbt.

Arbeitet man mit ätherischen Lösungen, so scheidet sich nach dem Verdunsten derselben ein in gelblich-weissen Nadeln krystallisirender Körper aus.²⁾

Nicotin zeigt ein solches Verhalten nicht. Die Verbindung von Coniin und Schwefelkohlenstoff wurde nun vermöge ihres eigenthümlichen Verhaltens gegen Kupfersulfatlösung etc. benutzt, dieses Alkaloid von dem ihm ähnlichen Nicotin zu unterscheiden. Zur Ausführung der Prüfung auf Coniin verfährt man zweckmässig folgendermaassen:

1) Neuere Arbeiten von Kippenberger [diese Zeitschrift **34**, 294 (1895)] scheiden von Anfang an fremde Basen bei forensisch-chemischen Untersuchungen aus.

2) Ueber die Einwirkungsproducte von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Chloral, Benzotrithlorid, Carbanil etc. wird an anderer Stelle berichtet werden.

Man versetzt alkoholische Lösungen von Coniin mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff und lässt einige Minuten stehen. Arbeitet man mit reinen Substanzen, so unterscheidet sich jetzt schon die Coniinlösung von einer gleichen Lösung des Nicotins durch die je nach Concentration mehr oder weniger gelbe Farbe, welche namentlich bei durchfallendem Lichte auf weissem Untergrunde deutlich zu erkennen ist. Dieselbe macht sich bei Coniin schon in ziemlich beträchtlichen Verdünnungen bemerkbar.

Setzt man nun zu diesen Lösungen einige Tropfen einer wässrigen Kupfersulfatlösung (1:200), so entsteht, je nach Concentration, ein gelber bis brauner Niederschlag, beziehungsweise eine eben solche Färbung.

Es ist hierbei gleichgiltig, ob man vorher den Schwefelkohlenstoff durch Erhitzen entfernt oder nicht, da reiner Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung mit Kupfersulfat keine Farbenercheinungen gibt.

Reines Alkaloid verhält sich dagegen ebenfalls anders. Selbst in sehr concentrirten Lösungen erfolgt nur blaugrüne Abscheidung von Kupferhydroxyd.

Am besten eignet sich zu dieser Reaction wohl das Kupfersulfat, was jedoch nicht ausschliesst mit anderen Kupfersalzen oder Metallverbindungen ähnliche Resultate zu erzielen. Eisenchlorid zum Beispiel wirkt ebenfalls charakteristisch ein. Man wendet auch hier am besten stark verdünnte Lösungen an (1 g gewöhnlicher Eisenchloridlösung auf 100 cc Wasser). Es ruft selbst in Verdünnungen von 1:10000 deutliche, bräunliche Färbung hervor. Hierbei wurde 1 cc einer alkoholischen Lösung von Coniin mit 3 Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzt, einige Minuten stehen gelassen und dann 2 Tropfen Eisenchloridlösung zugegeben. Es empfiehlt sich, nicht mehr Eisenchlorid anzuwenden, da bei einem grösseren Ueberschusse desselben Nicotin leicht gelbliche helle Farbentöne erzeugt, die sich zwar von den deutlich braunen, respective bräunlichen Färbungen des Coniins unterscheiden, aber doch zu Täuschungen Veranlassung geben könnten.

Stärkere Lösungen von Kupfersulfat als 1:200 anzuwenden, ist nicht empfehlenswerth; je verdünnter die Lösungen sind, desto charakteristischer tritt der Farbenumschlag auf.

Versuche:

Angewandt	Kupfersulfatlösung 1 : 200		Eisenchloridlösung	
1 Tropfen Alkaloid 2 cc Alkohol 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff	1 Tropfen	2-3 Tropfen	1 Tropfen	5-10 Tropfen
Coniin	deutlich braun	tief dunkelbraun	hellgelb	dunkelbraun
Nicotin	gelbliche Farbe	—	—	—
2 cc einer alkoholischen Lösung 1 : 500 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff				
Coniin	deutlich braun	ebenso	—	deutliche Färbung
Nicotin	—	—	—	—
5 Tropfen Schwefelkohlenstoff 2 cc einer alkoholischen Lösung 1 : 1000				
Coniin	deutliche Braunfärbung	—	—	deutliche Färbung
Nicotin	—	—	—	—
2 cc einer alkoholischen Lösung 1 : 10000 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff				
Coniin	deutliche Gelbfärbung	—	—	schwache Gelbfärbung
Nicotin	—	—	—	—

Demnach wären hierdurch noch circa 0,0002—0,0005 g Coniin deutlich nachweisbar.

Fügt man den mit Kupfersulfatlösung versetzten, braun gefärbten Coniinlösungen Wasser zu und schüttelt mit Aether aus, so nimmt dieser

die Farbe auf, während das Wasser farblos wird. Selbst in Verdünnungen von 1 : 10000 ist dieses noch möglich.

Am besten wird man zum Nachweis des Coniins wohl so verfahren, dass man das isolirte Alkaloid zum Theil in Alkohol löst und einen Theil davon (circa 2—5 cc) mit Schwefelkohlenstoff und einem Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt. Mehr als 2—3 Tropfen von letzterem zuzugeben hat keinen Zweck.

Kupfersulfat- oder Eisenchloridlösungen in starkem Ueberschusse können manchmal zu unliebsamen Nebenfärbungen Veranlassung geben.

Reines Coniin (ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff) 1 Tropfen in 2 cc Alkohol gelöst gab mit Kupferlösung keine Färbung, im Ueberschusse nur Abscheidung von grünlich blauem Hydroxyd.

Nicotin verhielt sich ebenso gegen Kupferlösung. Eisenchlorid färbt im Ueberschusse Nicotininlösungen gelblich.

Es wurden ferner auf ihr Verhalten gegenüber Schwefelkohlenstoff und Kupfersulfat geprüft:

Sparteïn: 1 Tropfen Sparteïn wurde in 2 cc Alkohol gelöst, 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff zugegeben und einige Zeit stehen gelassen.

Auf Zusatz von Kupfersulfatlösung (1 : 200) erfolgte keine Färbung.

Lobeliin: 1 Tropfen Lobeliin wurde in 2 cc Alkohol gelöst, 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff zugegeben und einige Zeit stehen gelassen.

Lobeliin war schon in alkoholischer Lösung gelbbraun gefärbt und gab daher dem Coniin ähnliche Färbungen.

Anilin: 1 Tropfen Anilin und fünf Tropfen Schwefelkohlenstoff etc. gab ebenfalls gelbe Färbung.

Dimethylamin: Ebenso.

Ammoniak: Keine Färbung.

Je verdünnter die Lösungen sind, desto mehr verschwinden diese Färbungen, so geben 3 cc einer alkoholischen Lösung von Anilin (1 : 500) mit Kupfersulfat nicht die Spur von Färbung, wo Coniin noch deutliche Braunfärbung hervorruft. Die Versuche über die Farbengrenze dieser Substanzen mussten einstweilen wegen Materialmangels eingestellt werden. So viel steht jedenfalls fest, dass in Lösungen von 1 : 500 keine dieser Basen eine ähnliche Reaction gibt wie Coniin.

2. Nachweis von Nicotin mittelst Epichlorhydrins.

Mit Epichlorhydrin¹⁾ verbindet sich das Nicotin bei circa 120 bis 130° unter starker Wärmeentwicklung, die sich in concentrirten Lösungen bis zur explosionsartigen Heftigkeit steigern kann. Es bilden sich dabei stark rothbraun gefärbte Basen, über deren Eigenschaften ebenfalls an anderer Stelle berichtet werden wird. Die Reaction mit Epichlorhydrin tritt selbst in stark verdünnten Lösungen von Nicotin mit grösster Deutlichkeit hervor.

Löst man einen Tropfen Nicotin in 2—3 cc Epichlorhydrin und erhitzt einmal bis zum Sieden, so färbt sich die Lösung tief roth. Coniin in gleicher Weise behandelt, zeigt selbst bei längerem Kochen keine Röthung.

In stark verdünnten Lösungen von Nicotin tritt diese Färbung erst nach längerem Kochen ein. Auf Coniin scheint Epichlorhydrin ebenfalls einzuwirken. In angegebenen Verhältnissen aber tritt selbst bei starkem Kochen keine rothe Färbung auf, wodurch sich Coniin also scharf vom Nicotin unterscheidet.

Versuche:

Lösungen von Nicotin und Coniin in Alkohol 1:500. In Anwendung wurden hiervon $\frac{1}{2}$ cc, 1 cc und 1—5 Tropfen genommen, ferner je 2 cc Epichlorhydrin.

Lösung	je 2 cc Epichlorhydrin	
	Nicotin	Coniin
1 cc	Beim Kochen deutliche Rothfärbung	Keine (oder höchstens schwach gelbliche) Färbung
0,5 "	Deutliche Rothfärbung beim Kochen.	Keine Färbung
1 Tropfen	Keine Färbung, selbst beim starken Einkochen.	" "
2 "	Ebenso.	" "
5 "	Bei längerem Kochen deutliche Reaction.	" "

1) Das hierbei angewandte Epichlorhydrin entstammte der Firma H. Fleming in Kalk bei Cöln und wurde mir in liebenswürdiger Bereitwilligkeit von Herrn Dr. G. Fuchs zur Verfügung gestellt.

Rechnet man 40 Tropfen der angewandten alkoholischen Alkaloidlösung auf 1 cc, so entspricht die Reaction mit 5 Tropfen derselben einer Empfindlichkeitsgrenze von circa 0,00025 g Nicotin.

Von den dem Nicotin ähnlichen Substanzen, welche bei der gerichtlich-chemischen Analyse nach dem Stas-Otto'schen Verfahren¹⁾ ebenfalls als flüssige Basen erhalten werden können, wurden Lobeliin, Anilin, Dimethylamin, Cadaverin und Ammoniak auf ihr Verhalten zu Epichlorhydrin geprüft.

- a) 3 Tropfen Lobeliin mit 3 cc Epichlorhydrin gekocht zeigten ebenfalls Rothfärbung. In verdünnten Lösungen aber bleibt dieselbe aus. So zeigten 2 cc einer Lösung von 1 Tropfen Lobeliin auf 10 cc Epichlorhydrin selbst nach längerem Kochen höchstens schwach gelbliche Färbung. Mit Lobeliin und Jod in ätherischer Lösung konnten keine den Roussin'schen Krystallen ähnliche Krystalle erhalten werden, es erfolgte nur harzige Abscheidung.
- b) Anilin zeigt höchstens schwache Gelbfärbung.
- c) Dimethylamin (3 Tropfen) mit 2 cc Epichlorhydrin bis fast zur Trockne verkocht, gab keine Färbung.
- d) Cadaverin²⁾ ebenso.
- e) Ammoniak in wässriger, respective alkoholischer Lösung gibt die Reaction ebenfalls nicht. Da Coniin und Nicotin aber sehr leicht ammoniakhaltig sein können³⁾, wurden die alkoholischen Lösungen derselben (1 Tropfen auf 10 cc Alkohol und hiervon 1 cc angewandt) mit einigen Tropfen alkoholischem Ammoniak versetzt und nun auf ihr Verhalten gegen Epichlorhydrin geprüft. Bei Coniin trat selbst bei starkem anhaltendem Kochen keine Reaction auf.

Die vorstehend mitgetheilten Methoden zum Nachweise verschiedener organischer Giftstoffe sind das Ergebniss zahlreicher Versuche. In Bezug auf einzelne Farbenercheinungen und geeignete Veränderungen in den vorstehend mitgetheilten Methoden wird die Praxis das etwa Fehlende ergänzen müssen.

1) Siehe Anmerkung 1), S. 353.

2) Dasselbe wurde mir in liebenswürdiger Bereitwilligkeit von Herrn Professor E. Beckmann zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm an dieser Stelle nochmals meinen besten Dank ausspreche.

3) Die Trennung des Coniins oder Nicotins von Ammoniak geschieht nach Hilger durch Oxalsäure.