III.

Die Untersuchung auf metallische Gifte.

Die Zerstörung der organischen Substanz nach dem Verfahren von Fresenius-v. Babo[1]).

Der Rückstand, der nach dem Abdestillieren der flüchtigen Gifte im Destillationskolben bleibt, kann für diese Untersuchung genommen werden, da er ja alle, in einem Untersuchungsmaterial etwa vorhandenen giftigen Metalle enthält. Oder man nimmt einen Teil des gut gemischten, vorher gehörig zerkleinerten, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührten ursprünglichen Untersuchungsobjektes[2]). Man versetzt das auf Metallgifte zu untersuchende Material je nach der Menge, die zerstört werden soll, mit 10—20—30 ccm konzentrierter Salzsäure[3]) sowie mit 1—2 g chlorsaurem Kalium, stellt den Glaskolben auf ein kochendes Wasserbad, das sich unter einem gut ziehenden Abzuge befindet, und erhitzt ihn unter häufigem Umschütteln, so dass das Chlor mit der zu zerstörenden Masse in möglichst innige Berührung kommt. Sobald der Glaskolben genügend heiss geworden ist, setzt man unter fleissigem Umschütteln alle 2—3 Minuten jeweils 0,3—0,5 g chlorsaures Kalium hinzu und fährt in dieser Weise fort, bis die organischen Stoffe grösstenteils gelöst sind, bis also der Kolbeninhalt eine klare oder trübe, weingelbe Flüssigkeit bildet und bis auf erneuten Zusatz von chlorsaurem Kalium und fortgesetztem Erhitzen eine wesentliche Veränderung des Gemisches nicht mehr eintritt. Besonders Fett ist äusserst widerstandsfähig

---

[1]) Liebigs Annalen d. Chemie 49 und Pharmazie 306 (1844).

[2]) Liegen irgendwelche Leichenteile zur Untersuchung vor, so werden sie möglichst fein zerschnitten, mit 12,5%iger arsenfreier Salzsäure zu einem dünnen Brei angerührt, dann 1 bis 2 g chlorsaures Kalium hinzugefügt und in der oben angegebenen Weise unter häufigem Umschütteln, oder falls man die Organteile in einer Porzellanschale erhitzt, unter fleissigem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt.

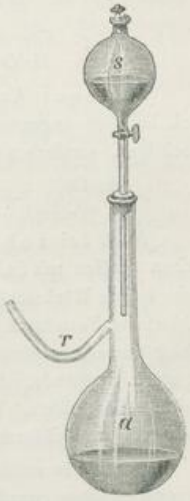
[3]) Bei Uebungsbeispielen dürften in den meisten Fällen 5—10 ccm konzentrierte Salzsäure ausreichend sein. Ein grosser Ueberschuss von Salzsäure muss vermieden werden.

gegen die Einwirkung des Chlors. — Ist die »Zerstörung« der organischen Substanz beendigt, so verdünnt man mit heissem Wasser, fügt zur vollständigen Abscheidung von etwa vorhandenem Baryum einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, schüttelt um und giesst die Flüssigkeit durch ein angefeuchtetes Filter. Enthält das Filtrat nicht zu viel freie Salzsäure, so kann es nach den Angaben von Seite 130 direkt mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt werden. Andernfalls muss es in einer flachen Porzellanschale auf dem Wasserbade fast zur Trockene eingedampft werden, um die freie Salzsäure grösstenteils zu entfernen. Eine beim Eindampfen der Flüssigkeit auftretende Bräunung kann durch Hinzufügen einiger Kryställchen Kaliumchlorat jedesmal leicht wieder beseitigt werden. Das Verdampfen des grössten Teils der überschüssigen Salzsäure empfiehlt sich immer dann, wenn man bei einer derartigen Untersuchung auf Spuren von Blei, Cadmium und Kupfer zu untersuchen hat, denn die beiden erstangeführten Metalle werden aus stark salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff entweder gar nicht oder wenigstens nicht vollständig gefällt.

Man kann auch in der Weise arbeiten, dass man die mit Hilfe von Salzsäure und chlorsaurem Kalium erhaltene und abfiltrierte Flüssigkeit erst durch Eindampfen auf ein kleineres Volumen von einem Teil der freien Salzsäure befreit, dann dieselbe mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und schliesslich mit verdünnter Salpetersäure gerade wieder ansäuert! Die so vorbereitete Flüssigkeit, die also nicht übermässig viel freie Säure enthält, wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt (siehe S. 130).

Der Filterrückstand, der beim Erhitzen des Destillationsrückstandes oder des ursprünglichen Untersuchungsobjektes mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium bleibt, kann ausser Fett noch Silberchlorid, Baryumsulfat und Bleisulfat enthalten; er wird nach den, unter »Metallgifte IV« gemachten Angaben untersucht.

Fig. 11.



Kolben zur Zerstörung organischer Substanzen mit chlorsaurem Kalium u. Salzsäure.

H. Thoms[1]) führt die »Zerstörung« der organischen Substanz in dem nebenstehenden Apparate aus. Als Zerstörungskolben kann ein gewöhnlicher Fraktionskolben (*a*) verwendet werden, dessen seitliche Abflussröhre (*r*) aufwärts gebogen

[1]) H. Thoms, »Einführung in die praktische Nahrungsmittelchemie«. Leipzig 1899. Erschienen im Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1899. Abbildung 64. S. 153.

ist. In dem Hals des Kolbens ist mittels eines Stopfens ein Scheidetrichter (*s*) befestigt, welcher mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten, wässerigen Lösung von chlorsaurem Kalium (1 : 20) gefüllt ist. In den Zerstörungskolben gibt man die mit 12,5 %iger Salzsäure zu einem dünnen Brei angerührte organische Substanz (Leichenteile), fügt etwa 1 g festes chlorsaures Kalium hinzu und erwärmt den Kolben auf einem kochenden Wasserbade. Wenn die Masse im Zerstörungskolben warm geworden ist, lässt man unter fleissigem Umschütteln die Lösung des chlorsauren Kaliums zutropfen. Man hüte sich aber, auf einmal zu grosse Mengen dieser Lösung zufliessen zu lassen. — Im übrigen verfährt man nach den obigen Angaben.

Bemerkungen. Salzsäure entwickelt mit chlorsaurem Kalium Chlor (α und β), welches zum Teil als solches auf die organischen Stoffe einwirkt, zum Teil auch dadurch, dass es bei Gegenwart von Wasser Sauerstoff und Sauerstoffsäuren des Chlors (ClOH) bildet (γ und δ), die dann stark oxydierend wirken:

$$\alpha.\ \begin{matrix} ClO_3|K \\ H|Cl \end{matrix} = ClO_3H + KCl. \quad — \quad \beta.\ \begin{matrix} Cl|O_3H \\ 5Cl|H \end{matrix} = 6Cl + 3H_2O.$$

$$\gamma.\ \begin{matrix} Cl_2| \\ H_2|O \end{matrix} = 2HCl + O. \quad — \quad \delta.\ Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons ClOH + ClH.$$

Weisser Arsenik (As_2O_3), der in einem Gemisch vorhanden ist, kann sich bei der angegebenen Arbeitsweise nicht etwa als Arsentrichlorid ($AsCl_3$) verflüchtigen, sondern wird zu der nicht flüchtigen Arsensäure (AsO_4H_3) oxydiert:

$$\begin{matrix} As_2O_3| \\ {}_2(O|H_2) \end{matrix} + 2Cl_2 = As_2O_5 + 4HCl. \quad — \quad As_2O_5 + 3OH_2 = 2AsO_4H_3.$$

Auch bei sehr gründlicher Behandlung von Leichenteilen oder pflanzlichen Stoffen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium bleiben mehr oder weniger reichliche weisse Rückstände, die, zum Teil wenigstens, aus Fett, freien Fettsäuren (chlorierte Fettsäuren?) bestehen, und die gegen die Einwirkung von naszierendem Chlor äusserst widerstandsfähig sind. Ein Teil der organischen Substanz wird hierbei in stark riechende, die Schleimhäute reizende, flüchtige Verbindungen (Chloranil?) übergeführt. Man führe daher die Zerstörung der organischen Substanz mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium unter einem gut ziehenden Abzuge aus.

Durch die angegebene Behandlungsweise mit Salzsäure unter Zugabe von chlorsaurem Kalium werden die in irgend einem Untersuchungsobjekte vorhandenen Metallgifte in anorganische Salze, meist in Chloride und Sulfate, übergeführt, die entweder gelöst, oder die wie Silberchlorid und Baryumsulfat, als unlösliche Verbindungen ausgefällt werden. — Viele Schwermetalle, wie Quecksilber, Silber, Blei, Kupfer und Zink, werden aus ihren Salzlösungen durch Eiweissstoffe, die in allen tierischen und pflanzlichen Organismen und Säften enthalten sind, gefällt und in die, in Wasser meist sehr schwer löslichen, zum Teil recht beständigen Metallalbuminate übergeführt. In diesen Metall-Eiweissverbindungen kann das betreffende Metall mit Hilfe der üblichen Reaktionen meist nicht ohne weiteres nachgewiesen werden. Auch manche organische Säuren, wie die Weinsäure, ferner Kohlenhydrate, können den Nachweis der Schwermetalle mehr oder weniger stören. Die Schwermetalle in Verbindung mit derartigen organischen Substanzen verhalten sich ähnlich wie das Kupfer im Kalium-

cuprocyanid, $[Cu_2(CN)_6]K_4$, das weder durch Alkalilauge noch durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wird, da es in Lösung nach der Gleichung

$$[Cu_2(CN)_6]K_4 \rightleftharpoons 4K^{\cdot} + [Cu_2(CN)_6]''''$$

teilweise elektrolytisch dissoziiert ist, und somit keine Kupferionen in Lösung schickt. Beim Erhitzen des Kaliumcuprocyanids mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium geht sein Kupfer als Chlorid in Lösung, das nun mit den oben angeführten Reagentien Niederschläge gibt, da seine Lösung nach dem Schema

$$CuCl_2 \rightleftharpoons \ddot{C}u + 2Cl'$$

isonisiert ist und daher Cupri-Jonen enthält.

Will man also die in Frage kommenden Metallgifte mit Hilfe der üblichen Jonen-Reaktionen nachweisen, so müssen die störenden organischen Substanzen auf irgend eine Weise erst beseitigt, also »zerstört« und die betreffenden Metalle in anorganische Salze übergeführt werden.

Chlorsaures Kalium wirkt nur in stark salzsaurer Lösung kräftig auf organische Stoffe ein; es muss deshalb stets ein Ueberschuss von Salzsäure vorhanden sein. Sollte die zu zerstörende Masse während des Erhitzens zu sehr eingedickt werden, so verdünne man sie mit Wasser oder verdünnter Salzsäure. Während des Eintragens des chlorsauren Kaliums muss tüchtig umgeschüttelt werden, weil sich sonst am Boden des Glaskolbens in grösserer Menge festes chlorsaures Kalium ansammelt, das zur Bildung des sehr explosiven Chlordioxydes (ClO_2) [1]) und infolgedessen zu Explosionen führen könnte.

Verfasser verwendet für die Untersuchung von Leichenteilen eine 12,5%ige Salzsäure (sp. Gew. 1,061), die, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, in nur lose verschlossenen Flaschen aufbewahrt wird. Hierdurch werden die letzten Spuren von Arsen, die sich auch in der reinsten Salzsäure des Handels noch vorfinden können, ausgefällt. Vor ihrer Verwendung wird diese Salzsäure vom ausgeschiedenen Schwefel, der schwefelarsenhaltig sein kann, abfiltriert. Leichenteile werden von dem Salzsäure-Kaliumchloratgemisch verhältnismässig rasch zerstört und grösstenteils in Lösung übergeführt. Bei einem derartigen Versuche wurden 100 g vom Magen und Zwölffingerdarm, 20 g Mageninhalt, 75 g von der Niere und 200 g von der Leber, also zusammen 405 g Organteile von einer menschlichen Leiche, in der angegebenen Weise behandelt; im Verlaufe einer Stunde ging fast die ganze Masse in Lösung. Der ungelöst gebliebene, abfiltrierte und ausgewaschene Anteil dieser Leichenteile wog nach dem Trocknen auf einem Tonteller 52 g, nach dem Trocknen bei 100° nur 32 g und bildete dann eine gelblichweisse, sich fettig anfühlende, amorphe Masse.

Die Zerstörung mit freier Chlorsäure. Sonnenschein und Jeserich nehmen statt des chlorsauren Kaliums reine Chlorsäure. Man versetzt die zerkleinerten, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührten Leichenteile in einem geräumigen Glaskolben mit einigen ccm Chlorsäure und erwärmt langsam und vorsichtig auf dem Wasserbade. Sobald die Masse schwammig aufgetrieben erscheint, fügt man in kleinen Anteilen nach und nach Salzsäure hinzu. Selbst bei Verarbeitung grösserer Mengen von Leichenteilen ist die Auf-

---

[1]) α. $\begin{matrix} ClO_3|K \\ H|Cl \end{matrix} = ClO_3H + KCl.$ β. $\begin{matrix} ClO_2\,O\,H \\ ClO_2|O|H \\ ClO_2|O\,H \end{matrix} = ClO_4H + 2ClO_2 + H_2O.$