

КРАТКОЕ РУКОВОДСТВО
СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКАГО АНАЛИЗА.

Составилъ

Магистръ фармаціи

И. Шиндельмейзеръ

ассистентъ фармацев. Института Импер. Юрьевского Университета.

*I. Schindelmeyer
med.*



Юрьевъ.

Печатано въ типографіи К. Матисена.

1898.

V

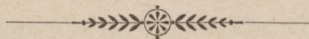
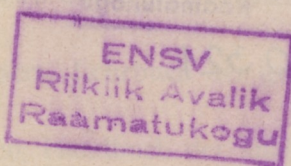
КРАТКОЕ РУКОВОДСТВО
СУДЕБНО-ХИМИЧЕСКАГО АНАЛИЗА.

Составилъ

Магистръ фармаціи

И. Шиндельмейзеръ

ассистентъ фармацев. Института Импер. Юрьевского Университета.

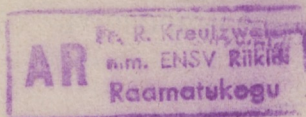


Юрьевъ.

Печатано въ типографіи К. Матисена.

1898.

Дозволено Цензурою. — Юрьевъ, 12 февраля 1898 г.



60.321

Предисловіе.

Это небольшое сочиненіе содержитъ вкратцѣ изложеніе главнѣйшихъ способовъ употребляемыхъ при судебно-химическомъ анализѣ и назначено какъ первоначальное руководство для изученія этого предмета. Все что не прямо касается анализу мною выпущено, такъ на пр. фармаколическое значеніе ядовъ. Я старался главнымъ образомъ дать только самое существенное и необходимое при первыхъ занятіяхъ въ лабораторіи. Понятно, что при этомъ вкрались пробѣлы, выполнить которые — въ небольшомъ руководствѣ — довольно трудно. Надѣясь на благосклонное снисхожденіе, читателей прошу отнестись къ моему труду не слишкомъ критически; за добрые совѣты буду весьма благодаренъ. При составленіи этого учебника мнѣ служили руководствомъ слѣдующіе источники:

Georg Baumert, Lehrbuch der gerichtlichen Chemie. Halle 1889, 1893.

Alex. Classen, Handbuch der analyt. Chemie. Stuttgart 1896.

Georg Dragendorff, die gerichtlich-chemische Ermittlung von Giften, Göttingen 1895.

Robert Otto, Anleitung zur Ausmittelung der Gifte, Braunschweig 1896.

Авторъ.

Юрьевъ, февраль,
1898 г.

Ядами называются такія неорганическія или органическія вещества, которыя при употребленіи нарушаютъ здоровье живого организма, или же прекращаютъ его жизненность. Открытіемъ такихъ веществъ во внутренностяхъ, въ пищѣ, воздухѣ, рвотѣ и т. п. занимается судебная химія: При этомъ изслѣдованіи пользуются почти тѣми же способами, какими пользуются въ аналитической химіи, разумѣя, при этомъ, что яды въ организмѣ находятся въ небольшомъ количествѣ и включены въ большихъ органическихъ массахъ. Открытіе ядовъ основано на ихъ химическихъ и физическихъ свойствахъ. Такъ для полученія ядовитыхъ металловъ и металлоидовъ мы, смотря по ихъ свойствамъ, разрушаемъ органическія вещества, тѣмъ или другимъ способомъ. Летучія ядовитыя вещества, какъ органическія, такъ и неорганическія мы отдѣляемъ перегонкою, гликозиды же, алколоиды и т. п. мы извлекаемъ изъ примѣсей спиртомъ, водою и т. п. и очищаемъ ихъ, пріслѣдуя при этомъ цѣль нашей задачи. — Тамъ гдѣ приходится искать не одно только ядовитое вещество, а нѣсколько, притомъ часто различнаго химическаго свойства, мы дѣлимъ испытуемый нами объектъ на пять частей:

а) Часть для открытія ядовитыхъ металловъ и металлоидовъ

- b) часть для открытія летучихъ, какъ органическихъ такъ и неорганическихъ веществъ
- c) часть для открытія глюкозидовъ, горькихъ веществъ и алколоидовъ
- d) часть для діализа и
- e) часть для контрольного опыта.

Методы разрушенія органическихъ веществъ.

Смотря по химическимъ свойствамъ искомага минерального вещества, мѣшающія открытію органическаго тѣла можно разрушить сухимъ или мокрымъ путемъ. Тамъ, гдѣ подозрѣваются летучіе неорганическіе яды, мышьякъ или ртуть, разрушить сухимъ путемъ почти совсѣмъ не возможно, такъ-какъ они обладаютъ способностью улетучиваться при сильномъ нагрѣваніи. Открываются они исключительно мокрымъ путемъ.

Разрушеніе органическихъ веществъ сухимъ путемъ.

Разрушеніе сухимъ путемъ, какъ уже выше сказано, примѣнимо только тамъ, гдѣ нѣтъ летучихъ ядовитыхъ веществъ: мышьяка, ртути и т. п. Въ присутствіи того или другого яда убѣждаются предварительною пробой. Часть размельченныхъ веществъ смѣшиваютъ водою въ жидкую кашицу, подкисляютъ сѣрной кислотой и погружаютъ мѣдную пластинку. Черезъ нѣкоторое время пластинку вынимаютъ и обмываютъ водою, если она покрылась сѣрымъ налетомъ, то можно полагать, что испытуемый объектъ содержитъ ртуть или мышьякъ. Затѣмъ изслѣдуется налетъ, не содержитъ ли онъ этихъ металловъ. Предварительная проба примѣнима лишь тамъ,

гдѣ названные яды содержатся въ значительномъ количествѣ. Если объектъ изслѣдованія содержалъ мѣдь, то желѣзная проволока въ смѣси подкисленной сѣрной кислотой покрывается тонкимъ слоемъ красной мѣди. Предварительно испытавъ, данный объектъ, приступаютъ къ разрушенію сухимъ путемъ, слѣдующемъ образомъ :

1. Испытуемое вещество выпариваютъ до суха на водяной банѣ и вносятъ небольшими порціями въ тигель, въ которомъ находится достаточное количество расплавленной селитры. Новое количество вещества вносится только послѣ полного сторанія перваго. Если сплавъ имѣетъ сѣрую окраску, то прибавляютъ еще немного селитры и снова сплавляютъ. Послѣ охлажденія сплавъ растворяютъ сначала въ горячей водѣ, затѣмъ прибавляютъ сѣрную кислоту. Смѣсь выпариваютъ до появленія бѣлыхъ паровъ ангидрида сѣрной кислоты SO_3 и разбавляютъ, послѣ охлажденія, осторожно водою. Въ растворѣ, мы находимъ металлы, въ осадкѣ же — сѣрно-кислый барій и сѣрнокислый свинецъ.

2. Сухое органическое вещество медленно сжигаютъ въ закрытомъ тиглѣ, а полученную золу накаливаютъ, мѣшая нѣкоторое время; затѣмъ извлекаютъ остатокъ водою подкисленной соляной или азотной кислотой.

3. Изслѣдуемое вещество смѣшиваютъ съ равнымъ количествомъ по вѣсу, азотной кислотой, уд. вѣс. 1,185, и нагреваютъ на водяной банѣ, до полученія равномерной кашицеобразной массы; послѣднюю насыщаютъ крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго калия или натрія, прибавляютъ еще небольшое количество азотонокислаго калия и вносятъ, послѣ полного высушиванія, малыми порціями въ накаленный тигель. Остатокъ извлекаютъ подкисленной горячей водою. Полученные сплавы, послѣ

разрушенія органическихъ веществъ, въ нѣкоторыхъ случаяхъ могутъ быть окрашены, окисями кадмія, въ бурый, свинца въ красножелтый, цинка въ желтоватый, мѣди въ черный цвѣтъ.

Разрушеніе органическихъ веществъ мокрымъ путемъ.

Способъ Фрезеніуса и Бабо.

Если размельченныя вещества, весьма густы, ихъ разбавляютъ водою, вливаютъ въ объемистую колбу и прибавляютъ достаточное количество крѣпкой соляной кислоты (приблизительно равный объемъ). Къ смѣси прибавляютъ около 3-хъ граммовъ на 100 гр. бертолетовой соли и нагрѣваютъ на водяной банѣ. Когда выдѣленіе хлора прекратится, прибавляютъ отъ времени до времени еще нѣкоторое количество раствора кристаллической или бертолетовой соли большими порціями въ промежуткахъ отъ 10—15 минутъ, пока не получится желтая прозрачная или мутная жидкость. Если отъ прибавленія бертолетовой соли хлоръ не выдѣляется, то слѣдуетъ прибавить новое количество соляной кислоты. Послѣ разрушенія хлоръ вытѣсняется посредствомъ воздушнаго насоса или угольной кислотой или же подогрѣваніемъ на водяной банѣ. Къ желтой жидкости прибавляютъ горячую воду и фильтруютъ, чрезъ мокрый фильтръ. На фильтръ могутъ оставаться кромѣ трудно разрушаемаго жира и клѣтчатки, еще нѣкоторыя соединенія металловъ, какъ хлорное серебро, сѣрнокислый свинецъ и барій, которые, будучи не растворимы въ соляной кислотѣ не перешли въ фильтратъ. Хорошо промытый горячей водой остатокъ высушиваютъ вмѣстѣ съ фильтромъ и сжигаютъ въ тиглѣ. Зола смѣшиваютъ съ смѣсью селитры и углекислой соды, въ равныхъ количествахъ, и сплавляютъ. Сплавъ растворяютъ въ водѣ,

насыщаютъ, для полнаго осажденія барія и свинца углекислотой, и фильтруютъ. Остатокъ промываютъ водой до тѣхъ поръ, пока протекающій растворъ не перестанетъ давать реакціи на сѣрную и соляную кислоту. Остатокъ — металлическое серебро, углекислый барій и свинецъ — растворяютъ въ разбавленной нагрѣтой азотной кислотѣ. Азотнокислый растворъ выпариваютъ почти до суха и изслѣдуютъ на серебро, свинецъ и барій. Въ фильтратѣ находятся всѣ металлы въ видѣ хлористыхъ соединеній и мышьякъ въ видѣ мышьяковой кислоты или соли. Если разрушаемое вещество содержитъ спиртъ, эфиръ, хлороформъ или другія летучія вещества, то слѣдуетъ во избѣжаніе сильной реакціи удалить летучія вещества. Достигаютъ это посредствомъ выпариванія или перегонки. Также слѣдуетъ убѣдиться не имѣтъ ли испытуемое вещество сильно кислую реакцію, если она кисла, то кислоту усредняютъ углекислымъ натромъ.

Общій ходъ анализа.

Полученные послѣ разрушенія мокрымъ или сухимъ путемъ растворы изслѣдуются слѣдующимъ образомъ: Жидкость, если она слишкомъ кисла, усредняютъ углекислой содой до слабокислой реакціи, нагрѣваютъ до 70° и насыщаютъ химически чистымъ водородомъ. Закупоренную колбу или стлянку оставляютъ на 24 часа. Послѣ стоянія жидкость должна пахнуть сѣрнистымъ водородомъ, если же этого запаха не ощущается, то она насыщается еще разъ этимъ газомъ. Осадокъ собираютъ въ маленькій фильтръ, промываютъ сначала водою, насыщенной сѣрнистымъ водородомъ, а потомъ чистой перегнанной водою, пока протекающая вода не будетъ имѣть

среднюю реакцію. Фильтратъ и промывныя воды сливаются вмѣстѣ. Въ осадкѣ могутъ находиться сѣрнистыя соединения мышьяка, сурьмы, олова, ртути, мѣди, свинца, кадмія и серебра. Въ фильтратѣ могутъ находиться соединения цинка, хрома и барія (d). Сѣрнистый промытый осадокъ обрабатывается въ фильтрѣ, нагрѣтымъ желтымъ сѣрнистымъ аммоніемъ, до тѣхъ поръ, пока онъ не протечетъ прозрачнымъ (a). Въ растворѣ находится въ видѣ сульфосолей, мышьякъ, сурьма и олово. Остатокъ послѣ обработки съ сѣрнистымъ аммоніемъ промываютъ водою, и обливаютъ теплой разбавленной азотной кислотой. Послѣдняя растворяетъ свинецъ, мѣдь, кадмій и серебро, исключая ртути (b).

Фильтръ вмѣстѣ съ чернымъ осадкомъ сѣрнистой ртути кладутъ въ маленькую фарфоровую чашечку, обливаютъ крѣпкой соляной кислотой, прибавляютъ нѣсколько кристалликовъ бертолетовой соли и нагрѣваютъ до исчезновенія черного окрашиванія. Смѣсь разбавляютъ водою, фильтруютъ, а фильтратъ изслѣдуютъ на ртути (c).

Растворъ (a) сѣрнистаго аммонія.

Растворъ выпариваютъ на водяной банѣ до суха. Къ сухому остатку прибавляютъ крѣпкую азотную кислоту и выпариваютъ снова на водяной банѣ. Прибавка азотной кислоты и выпариваніе продолжается пока не получится желтый остатокъ. Остатокъ смѣшиваютъ со смѣсью одной части соды и двухъ частей азотнокислаго натра и сплавляютъ. (Сплавъ Мейера). Сплавъ послѣ остыванія, растворяютъ въ теплой водѣ, и насыщаютъ его углекислотой, не подвергнувъ фильтраціи. Растворъ отфильтровываютъ отъ осадка. Въ растворѣ находятся мышьяковистыя соединения натра,

въ остаткѣ-же, нерастворимомъ въ водѣ, окиси олова и пиросурьмянокислый натръ. Окись олова и пиросурьмянокислый натръ смѣшиваютъ тройнымъ количествомъ синеродистаго калия и сплавляютъ подъ тягой. Сплавъ послѣ охлаждения извлекаютъ осторожно теплой водой, сурьма и олово находятся въ тиглѣ въ видѣ губчатой массы или же въ видѣ металлическихъ зернышекъ. Металлы при нагрѣваніи обрабатываютъ крѣпкой соляной кислотой, въ которой растворяется только олово. Растворъ олова затѣмъ сливаютъ, прибавляютъ царскую водку и нагрѣваютъ; при этомъ растворяется сурьма.

Растворъ (b) въ азотной кислотѣ.

Азотнокислый растворъ выпариваютъ на водяной банѣ до суха. Если растворъ содержалъ мѣдь, то остатокъ будетъ окрашенъ въ синій цвѣтъ. Остатокъ растворяютъ въ водѣ и изслѣдуютъ, одну часть амміакомъ — на мѣдь, сѣрной кислотой — на свинецъ, соляной кислотой — на серебро, сѣрнистымъ водородомъ — на кадмій. Опредѣливъ такимъ образомъ предварительно металлъ, производятъ съ остальнымъ растворомъ частныя реакціи.

Растворъ (c)

въ соляной кислотѣ съ бертолетовой солью изслѣдуютъ на ртути.

Изслѣдованія (d) на цинкѣ, хромѣ, баріи.

Фильтратъ и промывныя воды, полученные послѣ отдѣленія сѣрнистыхъ металловъ, сгущаютъ выпариваніемъ, усредняютъ амміакомъ и прибавляютъ уксусную кислоту или (нагрѣваютъ кислый растворъ уксуснокис-

лымъ натромъ). Кислый растворъ насыщаютъ сѣрнистымъ водородомъ при чемъ осаждается только сѣрнистый цинкъ, а хромъ и барій остается въ растворѣ. Барій осаждаютъ разбавленной сѣрной кислотой и отфильтровываютъ. Фильтратъ сгущаютъ выпариваніемъ, усредняютъ содой, прибавляютъ селитру и сплавляютъ. Если въ растворѣ находимъ хромъ, то сплавъ будетъ окрашенъ въ желтый цвѣтъ, отъ образовавшейся хромо-кислой соли.

Мышьякъ As.

Въ судебной химіи самую важную роль играетъ мышьяковистая кислота и различныя ея соединенія.

Для первоначальнаго опредѣленія мышьяка можно пользоваться предварительной пробой. Объектъ изслѣдованія подкисляютъ соляной или сѣрной кислотой и погружаютъ туда мѣдную пластинку. Черезъ нѣкоторое время пластинка покрывается сѣрымъ налетомъ металлическаго мышьяка. Этотъ налетъ при нагрѣваніи въ стеклянной трубчкѣ при доступѣ воздуха улетучивается и отлагается на холодныхъ стѣнкахъ трубочки въ видѣ бѣлыхъ кристалликовъ мышьяковистой кислоты.

Органическія вещества разрушаются хлоромъ по способу Фрезеніуса и Бабо. Послѣ выдѣленія хлора пропускаютъ химически чистый сѣрнистый водородъ и даютъ стоять 24 ч. Если жидкость не пахнетъ сѣристымъ водородомъ, то насыщаютъ опять этимъ газомъ. Полученный осадокъ промываютъ сначала водой насыщенной сѣристымъ водородомъ, а потомъ чистой водой.

Промытый осадокъ растворяютъ или въ крѣпкомъ амміакѣ или въ сѣристомъ аммоніи. Растворъ выпариваютъ до суха въ маленькой чашечкѣ и прибавляютъ нѣсколько капель чистой крѣпкой азотной кислоты. При-

бавленіе кислоты повторяется нѣсколько разъ, пока остатокъ окрасится въ желтый цвѣтъ, а отъ прибавленной капли азотной кислоты перестанутъ выдѣляться бурые пары.

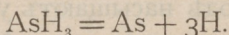
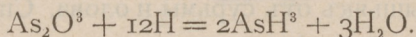
Къ желтому остатку прибавляютъ нѣсколько капель раствора ѣдкаго натра и смѣсь приготовленную изъ 1 ч. соды и 2 ч. азотнокислаго натра. Всю смѣсь нагрѣваютъ до сплавленія въ фарфоровомъ тиглѣ. Этимъ же способомъ отдѣляютъ мышьякъ отъ сурьмы и олова. Сплавъ растворяютъ въ теплой водѣ насыщаютъ углекислотой и фильтруютъ черезъ небольшой фильтръ. Фильтръ промываютъ водою. Промывныя воды соединяютъ съ фильтратомъ.—Къ жидкости прибавляютъ крѣпкую чистую сѣрную кислоту и нагрѣваютъ до тѣхъ поръ, пока бурые пары перестанутъ выдѣляться и появятся густые бѣлые пары ангидрида сѣрной кислоты. По охлажденіи къ сплаву прибавляютъ осторожно холодную воду и изслѣдуютъ на мышьякъ.

Методъ Марша — Берцеліуса.

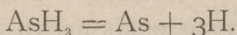
Приборъ Марша состоитъ изъ колбы, емкостью въ 200 гр., въ горлышкѣ которой плотно вставлено пробка съ тремя отверстиями. Въ одномъ отверстіи вставлено согнутая трубочка, доходящая почти до дна колбы и служитъ для отсасыванія излишней жидкости, во второмъ вставлено воронка, шейка которой доходитъ также почти до дна, а въ третьемъ отверстіи вставлена трубочка согнутая въ прямой уголъ. Къ этой трубочкѣ прикрѣплена каучуковой смычкой сушильная трубочка, въ передней части которой вложены кусочки ѣдкаго калия для насыщения сѣрной кислоты унесенной вмѣстѣ съ газами, а остальная часть трубки наполнена хлористымъ кальціемъ. Къ хлоркальцевой трубкѣ передъ реакціей при-

крѣпляютъ вытянутую на нѣсколькихъ мѣстахъ тугоплавкую стеклянную трубку.

Реакція Марша основывается на томъ, что различныя соединенія мышьяка, какъ то мышьяковистая кислота, мышьяковая кислота и ихъ соли съ водородомъ *in statu nascendi* образуютъ мышьяковистый водородъ, а послѣдній при сильномъ нагрѣваніи распадается на металлическій мышьякъ и водородъ:

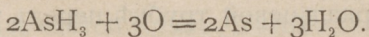
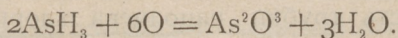


Въ колбочку кладутъ 10 гр. химически чистаго металлическаго цинка и 50 ссм. разбавленной чистой сѣрной кислоты. (1:5). Такъ какъ водородъ при чистыхъ реакціяхъ выдѣляется медленно, то вливаютъ нѣсколько капель завѣдомо чистаго раствора сѣрнокислой мѣди или хлорной платины. Когда чрезъ приблизительно 15 минутъ весь воздухъ въ приборѣ вытѣсненъ водородомъ, то нагрѣваютъ вытянутую возстановительную трубочку до краснаго каленія и вливаютъ въ приборъ испытуемый сѣрнокислый растворъ. Въ возстановительной трубочкѣ, на томъ мѣстѣ гдѣ находится суженіе выдѣляется, смотря по количеству мышьяка, сѣрый или буро-черный налетъ металлическаго мышьяка



Металлическій налетъ мышьяка легко улетучивается, не расплавляясь при нагрѣваніи.

Мышьяковистый водородъ сгораетъ при сжиганіи синимъ пламенемъ въ мышьяковистую кислоту. Если внести въ пламя холодную форфоровую пластинку, то послѣдняя вслѣдствіе неполнаго сгорания, покрывается налетомъ металлическаго мышьяка.

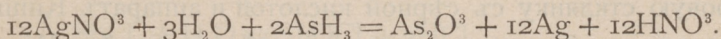


*Въ жинк камм
auch its ent-
halten!!!*

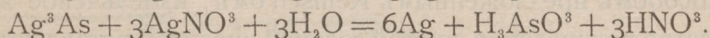
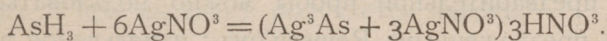
*St₂SO₄ камм As
enthalten!!!*

Металлическіе налеты, полученные въ восстановительныхъ трубочкахъ, или на форфоровыхъ пластинкахъ растворимы въ нагрѣтой азотной кислотѣ и растворяются хлорноватистаго натрія.

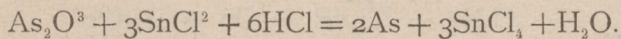
Мышьяковистый водородъ при пропусканіи чрезъ растворъ азотнокислаго (1:19) серебра восстанавливаетъ металлическое серебро и окисляется въ мышьяковистую кислоту, которая остается въ растворе.



Мышьяковистый водородъ окрашиваетъ фильтровальную бумажку смоченную въ крепкомъ растворе азотнокислаго серебра (1:1), въ желтый цвѣтъ (края пятна бурѣютъ). Въ этомъ случаѣ мышьяковистый водородъ образуетъ двойное соединеніе мышьяковистаго серебра съ азотнокислымъ серебромъ. Отъ прибавленной капли воды желтое пятно чернѣетъ, при чемъ соединеніе разлагается, выделяя металлическое серебро.



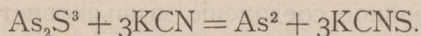
При смѣшеніи раствора мышьяковистой кислоты, или раствора соли этой кислоты съ двойнымъ объемомъ реактива Бетендорфа, получается бурое окрашиваніе, вслѣдствіе выдѣленія металлическаго мышьяка.



Мышьяковистая кислота, нагрѣтая съ углемъ въ вытянутой стеклянной трубочкѣ, восстанавливается въ металлическій мышьякъ который въ видѣ сѣраго налета отлагается на холодныхъ стѣнкахъ трубочки.

Методъ Фрезеніуса и Бабо.

Сѣрнистый мышьякъ растворяютъ въ амміакѣ и выпариваютъ съ небольшимъ количествомъ соды до суха. Къ сухому остатку прибавляютъ 8 частей смѣси, 1 ч. синеродистаго калия и 3 ч. безводной углекислой соды. Смѣсь высыпать въ фарфоровую лодочку и ставить въ тугоплавкую стеклянную трубочку вытянутую въ тонкій конецъ. Къ широкому концу трубки прикрѣпляютъ вульфоновую стклянку съ сѣрной кислотой и аппаратъ Киппа, наполненный мраморомъ и соляной кислотой. Мѣсто гдѣ находится лодочка сильно нагрѣваютъ и во время нагрѣванія пропускаютъ медленно струю углекислоты. Восстановленный металлическій мышьякъ отлагается въ видѣ налета въ суженномъ концѣ трубки.



Сурьма восстанавливается при той-же обработкѣ, но не даетъ налета.

Для предварительной пробы можно пользоваться способомъ предложеннымъ Reinsch'омъ: измельченное вещество подкисляютъ чистой соляной кислотой вставляютъ мѣдную пластинку и нагрѣваютъ. Мѣдная пластинка, покрытая сѣрымъ налетомъ мышьяка, хорошо вытирается фильтрофальной бумагой и нагрѣвается въ тонкой трубочкѣ; въ холодной половинѣ трубочки получается бѣлый кристаллическій налетъ мышьяковистой кислоты.

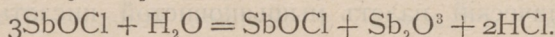
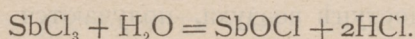
Сурьма Sb.

Какъ ужъ раньше сказано въ сплавѣ Мейера получается сурьма въ видѣ нерастворяемаго въ водѣ пиросурьяно кислаго натрія, а при сплавленіи съ синеродистымъ калиемъ получается металлическая сурьма. Послѣ растворенія сурьмы въ крѣпкой соляной кислотѣ и бертолето-

вой соли, растворъ выпариваютъ почти до суха и изслѣдуютъ на сурьму. Сѣрнистая сурьма въ отличіе отъ сѣрнистаго мышьяка окрашена въ красножелтый цвѣтъ.

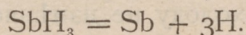
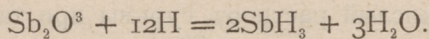
Растворима она въ сѣрнистомъ аммоніи, но нерастворима въ амміакѣ и въ растворѣ углекислаго аммонія.

Трехлористая сурьма даетъ съ водой бѣлый осадокъ, состоящій изъ окиси и хлорокиси сурьмы. Сначала образуется только хлорокись сурьмы, которая впоследствии разлагается дальше

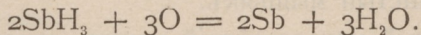


Металлическій цинкъ возстановляетъ на платиновой пластинкѣ въ присутствіи разбавленной соляной кислоты металлическую сурьму. На пластинкѣ образуется чернобурый налетъ нерастворимый въ чистой крѣпкой соляной кислотѣ, но растворимый въ спиртномъ растворѣ іода.

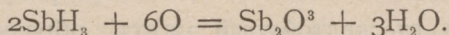
Сурьма даетъ почти такіе же реакціи какъ и мышьякъ. Въ возстановительной трубкѣ прибора Марша какъ и при мышьякѣ получается налетъ.



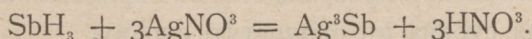
Горящій сурьмянистый водородъ даетъ на холодной фарфоровой пластинкѣ черный налетъ металлической сурьмы.



Сурьмянистый водородъ горитъ зеленымъ пламенемъ



Сурьмянистый водородъ даетъ съ растворомъ азотнокислаго серебра осадокъ сурьмянистаго серебра



Различіе мышьяка отъ сурьмы.

Металлическое зеркало мышьяка находится за мѣстомъ нагрѣванія, въ видѣ темно-бураго блестящаго налета. Онъ весьма летучъ и при нагрѣваніи распространяетъ запахъ чеснока.

Зеркало сурьмы трудно улетучивается. Оно чернаго цвѣта и состоитъ изъ шариковъ металлической сурьмы. При нагрѣваніи запахъ ченоска не замѣчается.

При нагрѣваніи металлическаго зеркала мышьяка, въ трубчкѣ при доступѣ воздуха, получаютъ бѣлый, кристаллическій налетъ мышьяковистой кислоты. Полученный такимъ - же путемъ бѣлый налетъ сурьмы аморфный.

Металлическое зеркало мышьяка легко растворяется въ растворѣ хлорноватистаго натрія и азотной кислотѣ.

Азотнокислый растворъ мышьяка даетъ съ амміачнымъ растворомъ азотнокислаго серебра желтый осадокъ.

Выпареной растворъ мышьяка въ азотной кислотѣ азотнокисломъ серебромъ окрашивается въ краснобурый цвѣтъ.

Азотнокислый растворъ сурьмы при такихъ-же обстоятельствахъ на холоду не измѣняется, а при нагрѣваніи выдѣляетъ металлическое серебро.

Если чрезъ нагрѣтую трубочку съ налетомъ мышьяка пропускать сухой сѣрнистый водородъ, то получается желтый сѣрнистый мышьякъ.

Сурьянный металлическій налетъ окрашивается въ красножелтый или черный цвѣтъ отъ сѣрнистой сурьмы.

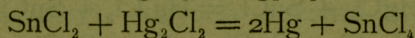
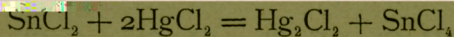
Металлическій налетъ мышьяка окрашивается отъ паровъ іода въ желтобурый цвѣтъ, образуя іодистый мышьякъ. Налетъ сурьмы окрашивается въ краснобурый цвѣтъ отъ іодистой сурьмы. Отъ сѣрнистаго водорода іодистый мышьякъ превращается въ сѣрнистый мышьякъ, а іодистая сурьма въ сѣрнистую сурьму.

Олово Sn.

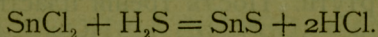
Олово въ сплавѣ Мейера остается въ осадкѣ въ видѣ нерастворимой въ водѣ окиси. Послѣ сплавления съ синеродистымъ калиемъ получаютъ или зернышки или тонкій слойчикъ металла, покрывающій стѣнки и дно тигля. Металлъ растворяютъ въ крѣпкой соляной кислотѣ и разбавивъ водою изслѣдуютъ на олово. Тамъ гдѣ предполагается только одно олово удобнѣе всего разрушить сухимъ путемъ. Послѣ разрушенія сухимъ путемъ растворяютъ окись олова въ небольшомъ количествѣ соляной кислоты и осаждаютъ сѣрнистымъ водородомъ. Сѣрнистое олово сжигаютъ съ небольшимъ количествомъ азотнокислаго аммонія. Къ остатку прибавляютъ синеродистый калий и сплавливаютъ; послѣ сплавления и отмыванія остается какъ ужъ сказано раньше, металлическое олово, которое растворяютъ въ крѣпкой соляной кислотѣ.

Солянокислый растворъ олова изслѣдуется слѣдующимъ образомъ.

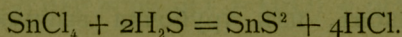
Растворъ олова даетъ съ сулемой осадокъ каломеля, скоро чернѣющаго отъ выдѣляющейся металлической ртути:



Сѣрнистый водородъ осаждаетъ изъ раствора бурое сѣрнистое олово.



Если растворъ олова въ соляной кислотѣ нагрѣтъ съ нѣсколькими каплями азотной кислоты, то закисное соединеніе переходитъ въ окисное, а окисное соединеніе олова даетъ съ сѣрнистымъ водородомъ желтый осадокъ.



Хлористое олово даетъ съ среднимъ слабымъ растворомъ хлорнаго золота красное окрашиваніе или красно-бурый осадокъ.

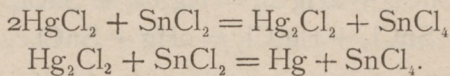
Ртуть Hg.

Для открытія ртути можно только пользоваться разрушеніемъ мокрымъ путемъ. Полученную сѣрнистую ртуть смѣшиваютъ вмѣстѣ съ фильтромъ соляной кислоты, нагреваютъ и прибавляютъ по немного нѣсколько кристалликовъ бертолетовой соли, пока черное окрашиваніе не исчезнетъ и разбавляютъ водою.

Растворъ нагреваютъ на водяной банѣ для удаленія хлора и фильтруютъ, остатокъ на фильтрѣ промываютъ водою.

Промывную воду смѣшиваютъ съ фильтратомъ и дѣлаютъ слѣдующія реакціи.

Къ небольшой части фильтрата прибавляютъ каплями свѣже-приготовленный растворъ двухлористаго олова при чемъ сначала образуется бѣлый осадокъ, который понемногу чернѣетъ отъ выделяющейся ртути.



Мѣдная пластинка покрывается сѣрымъ налетомъ металлической ртути. Послѣ тренія пластинка дѣлается блестящей. Такъ какъ металлическая ртуть улетучивается при нагреваніи, то пользуются этимъ свойствомъ для опредѣленія ея. Пластинку покрытую металлической ртутью кладутъ въ узенькую трубочку и нагреваютъ, металлическая ртуть улетучивается и отлагается на холодныхъ стѣнкахъ трубочки въ видѣ весьма маленькихъ сѣрыхъ шариковъ, изъ трубочки вынимаютъ мѣдную

пластинку и кладутъ туда небольшой кристалликъ іода и нагрѣвають. Возгоняющійся іодъ соединяется съ ртутью и отлагается въ видѣ краснаго налета двуіодистой ртути.

Если ртуть находится въ большомъ количествѣ то съ растворомъ можно произвести тѣ реакціи которыя употребляются въ аналитической химіи для опредѣленія окисныхъ солей ртути.

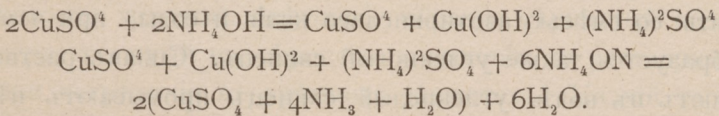
Мѣдь Cu.

Для открытія мѣди можно пользоваться разрушеніемъ мокрымъ и сухимъ путемъ. Въ первомъ случаѣ она находится въ видѣ хлористаго соединенія а во второмъ въ видѣ черной окиси. Изъ полученныхъ растворовъ однимъ или другимъ путемъ, осаждаютъ мѣдь сѣрнистымъ водородомъ. Сѣрнистую мѣдь отфильтровываютъ, промываютъ водою насыщенной сѣрнистаго водорода и высушиваютъ вмѣстѣ съ фильтромъ. Фильтръ съ сѣрнистой мѣдью сжигаютъ въ маленькомъ тиглѣ. Зола растворяютъ въ азотной кислотѣ разбавляютъ водою и фильтруютъ.

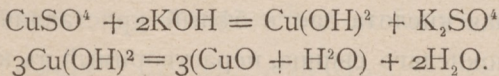
Фильтратъ выпариваютъ, прибавляютъ сѣрную кислоту и нагрѣвають до исчезновенія бурыхъ паровъ.

Растворъ сѣрнокислой мѣди окрашенъ въ синій цвѣтъ.

Амміакъ даетъ голубой осадокъ основной соли, растворяющейся въ избыткѣ амміака образуя двойное соединеніе



Ѣдкій калий и натрій даютъ голубой осадокъ гидрата окиси мѣди, чернѣющій при нагрѣваніи отъ образовавшейся окиси мѣди



Растворъ желтой кровяной соли даетъ красный осадокъ или красное окрашиваніе. $\text{Cu}^2\text{Fe}(\text{CN})^6$. Осадокъ нерастворимъ въ соляной кислотѣ, но растворимъ въ амміакѣ. Желѣзная проволока или цинкъ покрываются красной металлической мѣдью.

Свинецъ Рѣ.

При разрушеніи сухимъ путемъ получается послѣ обработки остатка съ сѣрной кислотой сѣрнокислый свинецъ, нерастворимый въ водѣ. При разрушеніи мокрымъ путемъ получается хлористый свинецъ трудно-растворимый въ холодной, легко однако въ горячей водѣ. Горячій растворъ насыщаютъ сѣрнистымъ водородомъ. Если насыщеніе не полное, то сначала образуется желто-красный осадокъ который отъ сѣрнистаго водорода переходитъ въ черный. Отфильтрованный сѣрнистый свинецъ сжигаютъ въ тиглѣ вмѣстѣ съ фильтромъ. Зола растворяютъ въ азотной кислотѣ и прибавляютъ сѣрную кислоту. Сѣрнокислый свинецъ послѣ осаждения промываютъ водою и настаиваютъ смѣсью крѣпкихъ растворовъ двууглекислой содой и углекислаго аммонія. Растворъ отъ времени до времени сливаютъ и прибавляютъ новое количество. Черезъ нѣсколько часовъ весь сѣрнокислый свинецъ превратится въ углекислый.

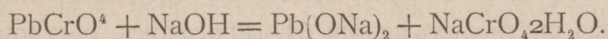
Сѣрнистый или сѣрнокислый свинецъ можно сплавить со смѣсью азотнокислаго калия и соды, при чемъ образуется также углекислый свинецъ. Сплавъ растворяютъ въ водѣ, углекислый свинецъ промываютъ нѣсколько разъ теплой водою.

Углекислый свинецъ растворяютъ въ теплой уксусной кислотѣ и изслѣдуютъ слѣдующими реактивами.

Сѣрная кислота даетъ бѣлый кристаллическій осадокъ сѣрнокислаго свинца, нерастворимый въ кислотахъ,

но растворимый въ растворахъ ѣдкаго калия и натрія, виннокислаго и уксуснокислаго аммонія.

Двухромокислый калий осаждаетъ желтый хромо-кислый свинецъ нерастворимый въ уксусной кислотѣ, но растворимый въ избыткѣ раствора ѣдкаго натра.

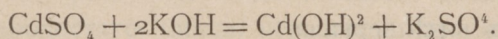


Соляная кислота даетъ бѣлый осадокъ хлористаго свинца, растворимый въ горячей водѣ, послѣ охлажденія онъ осаждается опять въ видѣ мелкихъ кристалликовъ.

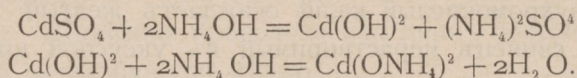
Иодистый калий даетъ желтый осадокъ, который при нагрѣваніи растворяется, а послѣ охлажденія осаждается въ видѣ блестящихъ золотистыхъ кристалликовъ. Сѣрнистый водородъ образуетъ въ растворѣ чернобурый осадокъ сѣрнистаго свинца, нерастворимаго въ сѣрнистомъ аммоніи. Послѣ сплавленія нерастворимыхъ солей свинца съ синеродистымъ калиемъ получаютъ зернышки металлическаго свинца.

Кадмій Cd.

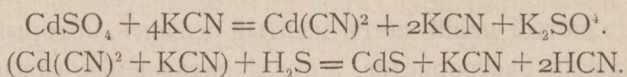
Послѣ разрушенія сухимъ путемъ кадмій находится въ сплавѣ въ видѣ бурой окиси а послѣ разрушенія мокрымъ путемъ въ видѣ хлористаго соединенія. Полученные растворы кадмія осаждаются сѣрнистымъ водородомъ, желтымъ цвѣтомъ, образуя сѣрнистый кадмій нерастворимый въ сѣрнистомъ аммоніи но растворимый при нагрѣваніи въ крѣпкихъ кислотахъ. Кадмій характеризуется своимъ желтымъ сѣрнистымъ осадкомъ отъ сѣрнистаго водорода. Изъ растворовъ кадмій осаждается слѣдующими реактивами: Ѣдкій калий и натрій даютъ бѣлый осадокъ нерастворимый въ избыткѣ щелочей.



Амміакъ осаждаетъ гидратъ окиси кадмія растворимый въ избыткѣ амміака.



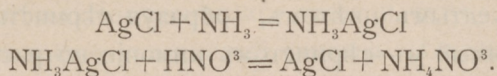
Синеродистый калий даетъ въ срединѣхъ или амміачныхъ растворахъ кадмія, бѣлый осадокъ, растворимый въ избыткѣ реактива, образуя при раствореніи соединеніе $\text{Cd}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN}$. Изъ этого раствора сѣрнистый водородъ осаждаетъ сѣрнистый кадмій.



Серебро Ag.

Серебро остается на фильтрѣ послѣ разрушенія съ хлоромъ въ видѣ хлористаго соединенія и получается прежде описаннымъ путемъ. Въ сплавѣ послѣ разрушенія сухимъ путемъ находится металлическое серебро которое соляной кислотой превращаютъ въ хлористое серебро.

Хлористое серебро легко растворяется въ амміакѣ и растворѣ синеродистаго калия и сѣрноватистоки-слаго натрія. Изъ амміачнаго раствора азотная кислота осаждаетъ снова хлористое серебро.



При сплавленія хлористаго серебра съ содой или съ синеродистымъ калиемъ получается металлическое серебро.

Изъ амміачнаго раствора хлористаго серебра при нагрѣваніи съ альдегидами выдѣляется металлическое серебро въ видѣ зеркала.

Цинкъ. Zn.

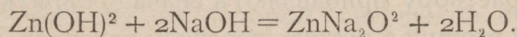
Сухія органическія вещества сжигаютъ въ тиглѣ со смѣсью соды и азотнокислаго калия, или же разрушаютъ хлоромъ. Полученный желтоватый сплавъ разбавивъ водою нагрѣваютъ съ крѣпкой сѣрной кислотой до удаленія бурныхъ паровъ и разбавляютъ осторожно водою, въ растворѣ находится сѣрнокислый цинкъ. Послѣ разрушенія органическихъ веществъ съ бертолетовой соли въ растворѣ находится хлористый цинкъ. Кислые цинксодержащіе растворы усредняютъ амміакомъ до слабощелочной реакціи затѣмъ прибавляютъ крѣпкую уксусную кислоту и нагрѣваютъ. Черезъ теплый растворъ пропускаютъ сѣрнистый водородъ, бѣлый осадокъ сѣрнистаго цинка собираютъ на маленькій фильтръ, промываютъ водою насыщенною сѣрнистымъ водородомъ и высушиваютъ. Сухой остатокъ снимаютъ съ фильтра и прокалываютъ въ маленькомъ тиглѣ. Послѣ прокалыванія остатокъ состоящій изъ окиси цинка растворяютъ въ разбавленной сѣрной кислотѣ.

Въ растворѣ сѣрнокислаго цинка:

Сѣрнистый аммоній даетъ бѣлый осадокъ сѣрнистаго не растворимаго въ уксусной кислотѣ цинка, растворимаго однако въ разбавленныхъ минеральныхъ кислотахъ.

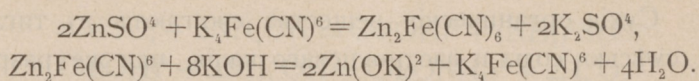
Углекислый калий и натрій даютъ бѣлый осадокъ основной углекислой соли $[2\text{ZnCO}_3\text{Zn}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, растворимый въ избыткѣ раствора углекислаго аммонія.

Ѣдкій калий и натрій даютъ бѣлый студенистый осадокъ гидрата окиси цинка растворимый въ избыткѣ реактивовъ образуя двойное соединеніе



Желтая кровавая соль даетъ бѣлый осадокъ, желѣзисто-синеродистаго цинка, нерастворимаго въ соляной

кислотъ и амміакъ но растворимаго въ горячемъ растворѣ ѣдкаго калия или натрія.



Растворъ сѣрнокислаго цинка осаждаютъ содой. Основной углекислый цинкъ промываютъ водою высушиваютъ, и превращаютъ накаливаніемъ въ тиглѣ въ окись. Последняя, смоченная съ растворомъ азотнокислаго кобальта окрашивается при накаливаніи въ зеленый цвѣтъ.

Хромъ. Сг.

Органическія вещества содержащія хромъ разрушаютъ сухимъ путемъ, сжигая высушенныя вещества въ тиглѣ съ сплавленной смѣсью селитры и углекислой содой. Желтый охлажденный сплавъ растворяютъ въ водѣ и испытываютъ слѣдующими реактивами.

Въ этомъ растворѣ азотнокислое серебро даетъ красный осадокъ хромокислаго серебра Ag^2CrO_4 , растворимый въ амміакѣ и нагрѣтой азотной кислотѣ.

Уксуснокислый свинецъ даетъ желтый осадокъ хромокислаго свинца PbCrO_4 растворимаго въ азотной кислотѣ и растворѣ ѣдкаго натрія нерастворимаго въ уксусной кислотѣ.

Хлористый барій даетъ желтый осадокъ хромокислаго барія растворимаго въ соляной и азотной кислотѣ, нерастворимаго въ уксусной кислотѣ и щелочахъ.

Къ раствору прибавляютъ сначала сѣрную кислоту до кислой реакціи а потомъ перекись водорода. Растворъ окрашивается въ ярко синій цвѣтъ; при взбалтываніи съ эфиромъ послѣдній окрашивается въ синій цвѣтъ.

Растворъ хронѣ подкисляютъ сѣрной кислотой и нагрѣваютъ спиртомъ. Жидкость окрашивается въ зеленый цвѣтъ. Зеленое окрашивание зависитъ отъ образовавшагося окиснаго соединенія хрома.

Барій Ва.

Для открытія барія сжигаютъ органическія вещества съ селитрой и сплавъ обрабатываютъ разбавленной сѣрной кислотой. Весь барій при этомъ переходитъ въ сѣрнокислое соединеніе. Сѣрнокислый барій сплавляютъ съ углекислымъ калиемъ и содой и послѣ охлажденія растворяютъ въ теплой водѣ. Послѣ промыванія углекислый барій растворяютъ въ уксусной кислотѣ и изслѣдуютъ.

Сѣрная кислота въ растворѣ барія даетъ бѣлый кристаллическій осадокъ.

Хромокислый или двухромокислый калий даютъ желтый осадокъ хромокислаго барія, нерастворимаго въ уксусной кислотѣ, растворимаго въ соляной и азотной кислотахъ.

Углекислыя соли даютъ бѣлый осадокъ углекислаго барія.

Безцвѣтное пламя бунзенской горѣлки окрашивается баріевыми солями въ зеленой цвѣтъ.

Перегонка.

Вещества ядовитыя, летучія съ водными парами отдѣляютъ отъ остальныхъ веществъ, перегонкою. Колбу или реторту, въ которой совершаютъ перегонку наполняютъ до одной трети объема и соединяютъ съ холодильникомъ, а перегонъ собираютъ въ колбочку,

служащей приемникомъ. Перегонка производится на песчаной или хлоркальціевой банѣ, чтобы не пригорѣла не должна совершаться до суха. Испытуемая вещества, если они находятся въ большихъ, твердыхъ массахъ размельчаютъ, и прибавляютъ столько воды, чтобы получилась жидкость. Затѣмъ подкисляютъ винной или сѣрной кислотой и перегоняютъ. Почти все сильнодѣйствующія летучія вещества отличаются свойственнымъ имъ запахомъ. Спиртъ, амиловый спиртъ, хлороформъ, карболовая кислота, синильная кислота, нитробензолъ и фосфоръ имѣютъ характерный для нихъ запахъ. Кромѣ того въ перегонѣ, если вещества не были въ весьма малыхъ количествахъ будутъ плавать на поверхности амиловый спиртъ, или находится на днѣ приемника капли перегнаннаго вещества напр. нитробензола, хлороформа, карболовой кислоты, или же перегонъ будетъ мутный, отъ не вполне растворенныхъ въ перегонѣ веществъ. Судя по полученнымъ даннымъ, мы можемъ предполагать присутствіе одного или другого вещества и приступить къ изслѣдованію соотвѣствующими реактивами.

Фосфоръ. Р.

Чистый фосфоръ почти безцвѣтенъ, но при продолжительномъ стояніи онъ окрашивается въ слабо желтый цвѣтъ. При низкой температурѣ онъ хрупокъ, а при обыкновенной мягокъ, какъ воскъ, плавится при $+ 44,3$ °С и имѣетъ удѣльный вѣсъ 183. Желтый фосфоръ весьма ядовитъ, и имѣетъ свойственно ему непріятный запахъ (красная модификація, если не содержитъ желтаго фосфора не ядовита.) На влажномъ воздухѣ фосфоръ свѣтится, выдѣляя ядовитые пары съ чесночнымъ запахомъ. Свѣтъ этотъ хорошо замѣченъ даже при весьма маломъ количествѣ фосфора въ темнотѣ.

Свѣченіе фосфора зависитъ отъ улѣтучиванія и медленнаго окисленія фосфора въ фосфористую и фосфорную кислоту. На этомъ свойствѣ основано открытіе фосфора въ судебной химіи. Фосфоръ, благодаря своему сильному сродству съ кислородомъ скоро окисляется въ животномъ организмѣ, а т. к. нѣкоторыя соединенія фосфора являются нормальными въ животномъ организмѣ, то въ такихъ случаяхъ, гдѣ подозрѣвается фосфоръ, слѣдуетъ немедленно приступить къ анализу, пока онъ еще не вполне окислился. Нѣкоторыя вещества, какъ спиртъ, скипидаръ, эфиръ, карболовая кислота, хлороформъ, эфирная масса и т. п. вредятъ свѣченію.

Открытіе фосфора по Мичерлиху.

Измельченныя вещества смѣшиваютъ съ водою до полученія жидкой смѣси и подкисляютъ винной кислотой, вливаютъ въ колбочку, которую соединяютъ длинной согнутой стеклянной трубкой съ холодильникомъ. Мичерлиха или Либиха и перегоняютъ въ маленькій пріемникъ (колбочку) на слабомъ огнѣ. Перегонка должна производиться въ темной комнатѣ. Во время перегонки замѣчается свѣченіе въ стеклянной трубкѣ. Оно усиливается въ первой половинѣ холодильника въ которомъ образуетъ прыгающія кольца. На днѣ пріемника собирается перегоняющійся фосфоръ въ видѣ маленькихъ шариковъ. вмѣстѣ съ фосфоромъ въ перегонкѣ находится и фосфористая кислота. Водную жидкость сливаютъ съ фосфора и выпариваютъ избыткомъ хлорной воды, причемъ фосфористая кислота окисляется въ фосфорную, которую открываютъ послѣ прибавленія аміака, магнезіальной смѣсью или послѣ прибавленія излишка азотной кислоты растворомъ молебденокислаго аммонія.

Способъ Dusart и Blondlot.

Способъ Dusart и Blondlot основывается 1) на образовании фосфорнаго серебра парами фосфора въ среднемъ растворѣ азотнокислаго серебра, и 2) на горѣнии фосфористаго водорода зеленымъ пламенемъ. Фосфоръ отгоняютъ изъ разбавленной жидкости, подкисленной винной кислотой, какъ при способѣ Мичерлиха. Чтобы уменьшить, окисленія фосфора вытѣсняють сначала воздухъ угольной кислоты. Подвергнутый перегонкѣ фосфоръ собираютъ въ колбочкѣ съ среднимъ растворомъ азотнокислаго серебра, изъ послѣдняго по мѣрѣ перегоняющагося фосфора осаждается черное фосфорное серебро. Черный осадокъ отфильтровываютъ на не большомъ фильтрѣ, промываютъ водою и перегоняютъ въ аппаратѣ, предложенномъ Dusart и Blondlot. Этотъ приборъ состоитъ изъ вульфовою стеклянки съ тремя отверстиями. Одно закупорено пробкою и служитъ для приливанія фосфорнаго серебра, въ другое вставлена чрезъ пробуравленную пробку дѣлительная воронка съ краномъ и притертой отскляной пробкой въ третьемъ вставлена газоотводная стеклянная трубка, согнутая подъ прямымъ угломъ. Къ газоотводной трубкѣ прикрѣплена U образная трубка, наполненная кусочками пемзы, смоченной крѣпкимъ растворомъ ѣдкаго калия для поглощенія могущаго выдѣлиться сѣрнистаго водорода и фосфористаго водорода. Другой конецъ U образной трубки соединенъ съ тугоплавной стеклянною согнутой въ прямой уголъ трубкой, къ концѣ трубочки припаянъ платиновый наконечникъ. Всѣ части прибора соединены каучуковыми трубками, а на каучуковой трубки, соединяющей стеклянную трубочку съ U образной, находится зажимъ съ винти-

комъ. Въ вульфтовую стклянку кладутъ нѣсколько кусочковъ раздробленнаго химически-чистаго цинка и прибавляютъ, чрезъ дѣлительную воронку, по немногу разбавленную сѣрную кислоту (1 часть кислоты 5 ч. воды). Когда весь воздухъ вытѣсненъ изъ прибора, зажигаютъ, выходящій изъ платиноваго наконечника водородъ и пламя регулируютъ завинчиваніемъ и отвинчиваніемъ зажима. Чрезъ закупоренное, третье отверстіе приливаютъ фосфорное серебро и закрываютъ опять пробкой, безцвѣтное пламя окрашивается въ зеленый цвѣтъ, отъ горящаго фосфористаго водорода.

Синильная кислота HCN .

Чтобы открыть синильную кислоту измельченныя вещества разбавляютъ водою и подкисляютъ винной кислотой. Въ перегонѣ получается водный растворъ этой кислоты съ запахомъ горькихъ миндалей. Въ сомнительныхъ случаяхъ, гдѣ подозрѣваются желтыя и красныя кровяныя соли, вмѣсто винной кислоты къ испытуемому веществу прибавляютъ двууглекислую соду и перегоняютъ при слабомъ нагрѣваніи. Выдѣляющаяся углекислота вытѣсняетъ лишь синильную кислоту, а не желѣзо синильной или желѣзисто-синильной кислоты. Синильная кислота въ перегонѣ доказываетъ, что въ испытуемомъ объектѣ находились синеродистыя соединения, а не желтыя или кровяныя соли.

Бумажка, смоченная свѣжей настойкой бакауттовой смолы и растворомъ сѣрнокислой мѣди окрашивается, если держать надъ перегонномъ, въ синій цвѣтъ.

Перегонъ съ растворомъ азотнокислаго серебра даетъ бѣлый осадокъ, растворимый въ амміакѣ и въ растворѣ синеродистаго калия.

Къ перегону прибавляютъ растворъ ѣдкаго натра

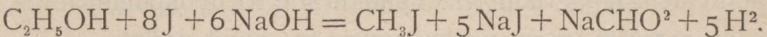
до щелочной реакціи, нѣсколько капель раствора сѣрнокислой закиси желѣза, и полуторахлористаго. Послѣ прибавленія къ этой смѣси нѣсколькихъ капель разбавленной соляной кислоты получаемъ синій осадокъ берлинской лазури. Если въ перегонѣ находилось очень мало синильной кислоты, то получается зеленовато окрашенная жидкость, въ которой при нѣкоторомъ стояніи образуется синій осадокъ.

Къ небольшой части перегона прибавляютъ растворъ амміака или ѣдкаго натра и затѣмъ сѣрнистый аммоній выпариваютъ на водяной банѣ. Сухой остатокъ растворяютъ въ водѣ фильтруютъ и подкисляютъ соляной кислотой. Этотъ растворъ о раствора полуторохлористаго желѣза окрашивается въ красный цвѣтъ. Реакція основывается на образованіи роданистаго аммонія или натрія.

Спиртъ, алкоголь C_2H_5OH .

Крѣпкій спиртъ имѣетъ удѣльный вѣсъ 0,806 при 0° и 0,794 при 15° , кипитъ при $78,4^\circ$. При смѣшеніи съ водою смѣсь разогрѣвается.

Для открытія спирта въ перегонѣ пользуются реакціей Lieben'a. Къ перегону прибавляютъ растворъ іода въ ѣдкомъ калии или натріи, нагрѣваютъ приблизительно до 60° С. Послѣ остыванія выдѣляются желтые шестигранные кристаллики іодоформа. Іоду въ растворъ ѣдкаго калия слѣдуетъ прибавить столько, сколько требуется послѣднему для окраски въ темножелтый цвѣтъ.



При нагрѣваніи жидкости, содержащія спиртъ, съ сѣрной кислотой и растворомъ двухромокислаго калия получается зеленое окрашиваніе и запахъ альдегида. Эту реакцію даютъ и другія органическія вещества.

Реакція Vitali: Къ перегону, содержащему спиртъ, прибавляютъ кусочекъ ѣдкаго калия, нѣсколько капель сѣрнистаго углерода и даютъ стоять нѣкоторое время. Когда часть сѣрнистаго углерода улетучилась, прибавляютъ каплю молебденокислаго аммонія, и подкисляютъ разбавленной сѣрной кислотой. Если жидкость содержала спиртъ, то получается красное окрашиваніе.

Жидкости, содержащія значительное количество спирта, при нагреваніи съ крѣпкой сѣрной кислотой и уксусно-кислымъ натромъ, даютъ запахъ уксуснаго эфира.

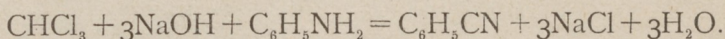
Ацетонъ $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$.

Жидкость съ пріятнымъ своеобразнымъ мятнокамфорнымъ запахомъ. Растворяется въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ. Кипитъ при 56°C , удѣльный вѣсъ при $15^\circ \text{C} = 0,8008$. Въ водныхъ растворахъ открывается ацетонъ слѣдующими реакціями: 1) Водный ацетонъ даетъ съ іодомъ и щелочью желтый осадокъ некристаллическаго іодоформа. 2) Слабый растворъ нитропруссидъ — натрія въ водѣ и небольшое количество щелочи даютъ съ ацетономъ темнокрасное окрашиваніе. Оно отъ уксусной кислоты переходитъ въ пурпурокрасное. 3) Къ раствору сулемы прибавляютъ спиртный растворъ ѣдкаго калия, чтобы вся двухлористая ртуть выдѣлилась въ видѣ окиси ртути и жидкость имѣла-бы ясно щелочную реакцію. Къ свѣжеосажденной окиси ртути съ щелочной жидкостью прибавляютъ перегонъ, сильно взбалтываютъ и фильтруютъ. Если перегонъ содержалъ ацетонъ, то въ фильтратѣ находится растворенная ртуть, которую можно обнаружить хлористымъ оловомъ.

Хлороформъ. CHCl_3 .

Безцвѣтная подвижная жидкость съ сильнымъ сладковатымъ запахомъ и жгуче-сладковатымъ вкусомъ. Кипитъ при 62°C , удѣльный вѣсъ при $15^\circ \text{C} = 1,497$. Мало растворяется въ водѣ, легко въ спиртѣ, эфирѣ, жирныхъ и эфирныхъ маслахъ.

При слабомъ нагреваніи жидкости, содержащей хлороформъ съ 30% спиртнымъ растворомъ ѣдкаго калия, съ анилиномъ получается противный запахъ изонитрила.

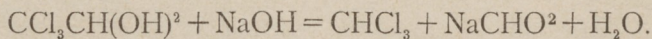


0,1 гр. раствореннаго резорцина въ 2 ссм. воды, нагрѣтый до кипяченія съ растворомъ ѣдкаго натра и хлороформа, даетъ красножелтое окрашиваніе.

Растворъ β нафтола въ ѣдкомъ натріи даетъ, послѣ нагрѣванія до 50°C , съ хлороформомъ синее окрашиваніе.

Водный растворъ хлороформа возстановляетъ при нагрѣваніи фелинговую жидкость.

Хлораль-гидратъ — $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})^2$. Прозрачные кристаллы плавящіеся при 58°C , легко растворяются въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ, эфирныхъ маслахъ, труднѣе въ бензолѣ, петролейномъ эфирѣ и хлороформѣ. Съ водными парами хлоралгидратъ летучъ. Изъ перегона хлоралгидратъ можно извлечь эфиромъ. Послѣ испаренія эфира, при комнатной температурѣ, остаются кристаллики. Для полного выдѣленія хлораль-гидрата, перегоняють испытуемое вещество со щелочью. Въ перегонѣ получается хлороформъ. Такъ какъ при нагрѣваніи хлораль гидрата съ ѣдкимъ калиемъ или натріемъ получается хлороформъ и муравьинокислыя соли, то перегонъ даетъ всѣ частныя реакціи хлороформа:



Амиловый спиртъ. $C_5H_{11}OH$.

Амиловый спиртъ обладаетъ непріятнымъ запахомъ, и вызываетъ при вдыханіи кашель, одышку и головную боль. Онъ кипитъ отъ $120-132^{\circ} C.$, въ водѣ трудно растворяется, но легко въ спиртѣ и эфирѣ.

Къ водному раствору метиль-фіолета (1:100) осторожно прибавляютъ сильно разбавленную соляную кислоту, до полученія зеленого окрашиванія. Затѣмъ смѣшиваютъ съ перегонномъ и взбалтываютъ. Послѣ отдѣленія жидкостей, амиловый спиртъ плаваетъ надъ водою въ видѣ синихъ капель.

Перегонъ, содержащій амиловый спиртъ смѣшиваютъ съ крѣпкой сѣрной кислотой и кристалликомъ двухромокислаго калия. При нагрѣваніи получается запахъ валеріановой кислоты (Амиловый спиртъ окислился въ валеріановую кислоту).

Феноль. C_6H_5OH .

Феноль въ чистомъ видѣ представляетъ собою бѣлую или красноватую кристаллическую массу. Кристаллы плавятся при $37,5$ и перегоняются при $182^{\circ} C.$ Они имѣютъ свойственный имъ запахъ и жгучій вкусъ. На кожѣ они производятъ ожоги, окрашивая при этомъ мѣсто ожога въ бѣлый цвѣтъ. Феноль притягиваетъ изъ воздуха влагу. Онъ растворяется около 10% въ водѣ, легко въ спиртѣ, эфирѣ хлороформѣ, петролейномъ эфирѣ, жирныхъ и эфирныхъ маслахъ и. т. д. Съ металлами онъ образуетъ соли. Въ небольшихъ количествахъ феноль находится въ мочѣ животныхъ, въ особенности травоядныхъ. Кромѣ того онъ образуется при

гниеніи нѣкоторыхъ бѣлковыхъ веществъ. Изъ изслѣдуемаго объекта феноль выдѣляется посредствомъ перегонки. Если размельченныя вещества очень густы они смѣшиваются водою, и подкисляются или сѣрной или виннокаменной кислотой, до ясно кислой реакціи. Затѣмъ подвергаются перегонкѣ. Въ перегонѣ феноль открывається ниже описанными реакціями. При открытіи алкалоидовъ по способу Отто или Драгендорфа изъ вытяжекъ можно извлечь феноль эфиромъ, или петролейнымъ эфиромъ. Эфирнымъ вытяжкамъ даютъ испаряться въ комнатной температурѣ, остатокъ испытуютъ на феноль. Для опредѣленія фенола въ перегонѣ послѣдній извлекается эфиромъ, или же изслѣдуется водная жидкость, такъ какъ феноль еще будучи въ разбавленномъ растворѣ даетъ точныя реакціи.

Бромовая вода съ весьма слабымъ растворомъ фенола, даетъ желтоватый кристаллическій осадокъ трибромфенола.

Средній растворъ полуторохлористаго желѣза даетъ съ перегонномъ, содержащимъ феноль, синевіолетовое окрашиваніе.

Реактивъ Миллона окрашиваетъ растворъ фенола въ розовый или красный цвѣтъ, смотря по крѣпости раствора.

Реакція Lех. Къ раствору фенола прибавляютъ $\frac{1}{4}$ по объему амміака. Если къ слабо нагрѣтой смѣси прибавить растворъ хлориновой извести, то она окрасится въ синій цвѣтъ. Plücker предлагалъ смѣсь раствора фенола и амміака подвергать парамъ брома, тогда получится такое-же окрашиваніе, какъ съ хлориновой известью.

5) Реактивъ Фрэде окрашиваетъ феноль въ зеленовато-синій цвѣтъ.

Креозотъ.

Чистый креозотъ полученный изъ буковаго дерева, представляетъ собою смѣсь гваякола и креозола. Онъ перегоняется отъ 200—220° С., удѣльный вѣсъ его отъ 1,04—1,08 при 15° С. Одна часть креозота растворяется въ 120 частяхъ воды. Креозотъ растворяется въ спиртѣ, хлороформѣ, эфирѣ и т. п. Въ растворѣ ѣдкаго калия и натрія онъ растворяется легко, труднѣе въ амміакѣ. Щелочные растворы креозота, при стояніи густѣютъ и окрашиваются въ бурый цвѣтъ.

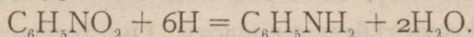
Водный растворъ креозота окрашивается каплей разбавленнаго раствора полуторохлористаго желѣза въ синій цвѣтъ, скоро переходящій въ сѣрый.

Спиртнй растворъ креозота окрашивается нѣсколькими каплями раствора полуторохлористаго желѣза въ зеленый цвѣтъ. Карболовая кислота, въ томъ же растворѣ, даетъ фіолетовое окрашиваніе.

Нитробензолъ $C_6H_5-NO_2$.

Нитробензолъ или мирбановая эссенція желтая, густая жидкость съ сильнымъ запахомъ горькоминдальнаго масла. Удѣльный вѣсъ 1,2 застываетъ при + 3° С и перегоняется при 213° С. Для опредѣленія нитробензола возстановляютъ его водородомъ (*in statu nascendi*), въ спиртномъ или водномъ растворѣ, въ анилинъ $C_6H_5NH_2$.

Перегонъ въ колбочкѣ смѣшиваютъ съ разбавленной сѣрной кислотой, прибавляютъ кусочекъ цинка и даютъ стоять приблизительно полъ часа. Выдѣляющійся водородъ возстановляетъ нитробензолъ въ анилинъ по слѣдующему уравненію



Послѣ окончанія реакціи цинкъ вынимаютъ изъ смѣси

и извлекають эфиромъ. Эфиру даютъ испариться при обыкновенной температурѣ, а остатокъ испытывается на анилинъ. Можно также къ водяной жидкости, послѣ отдѣленія ея отъ цинка, прибавить, до щелочной реакціи, ѣдкій натрій и изслѣдовать на анилинъ.

Водный растворъ анилина даетъ съ бромовой водою красноватый осадокъ триброманилина.

Водный растворъ анилина отъ нѣсколькихъ капель раствора хлориновой извести окрашивается въ синій цвѣтъ.

Крѣпкой сѣрной кислотой смѣсь воднаго раствора анилина отъ кристаллика двухромокислаго калия окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ.

Растворъ хромовой кислоты, образуя съ анилиномъ соль, даетъ черный осадокъ.

Если къ раствору анилина, подкисленному сѣрной кислотой, прибавить перекись свинца, получится зеленая жидкость. Образовавшееся при стояніи красное окрашиваніе указываетъ на примѣсь толуидина.

Послѣ испаренія анилина съ избыткомъ азотной кислоты получается красноватый остатокъ.

Открытіе глюкозидовъ, горькихъ веществъ и алкалоидовъ.

Глюкозиды и горькія вещества растворяются въ спиртѣ, менѣе растворимы въ эфирѣ и водѣ. Они разлагаются отъ минеральныхъ и отчасти отъ органическихъ кислотъ; поэтому, тамъ гдѣ изслѣдуются эти вещества нужно избѣгать дѣйствіе кислоты. Они разлагаясь, восстанавливаютъ фелинговую жидкость, осаждая красную закись

мѣди) и амміачный растворъ азотнокислаго серебра, выдѣляя зеркало металлическаго серебра.

Почти всѣ алкалоиды трудно растворимы въ водѣ, легче въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, амиловымъ спиртѣ, бензолѣ и петролейномъ эфирѣ. Съ кислотами они образуютъ соли легко растворимыя въ спиртѣ, труднѣе въ водѣ. Въ эфирѣ, хлороформѣ, амиловымъ спиртѣ, бензолѣ и петролейнымъ эфирѣ они нерастворимы. Соли алкалоидовъ разлагаются отъ щелочей, выдѣляя свободный алкалоидъ. На этихъ свойствахъ основываются всѣ методы открытія глюкозидовъ, горькихъ веществъ и алкалоидовъ.

Методъ Отто-Стаса.

Методъ Отто-Стаса основывается на растворимости глюкозидовъ, горькихъ веществъ и алкалоидовъ въ крѣпкомъ спиртѣ въ присутствіи винной кислоты. Испытуемая вещества, если они твердыя и образуютъ большія массы, какъ напр. внутренности, размельчаются и разбавляются нѣкоторымъ количествомъ воды, до полученія кашицы. Къ ней прибавляютъ тройной объемъ спирта и растворъ виннокислой кислоты, до яснокислой реакціи. Смѣсь оставляютъ на тепломъ мѣстѣ. Спиртъ послѣ стоянія отфильтровываютъ чрезъ фильтръ, смоченный спиртомъ, а остатокъ обрабатываютъ еще нѣсколько разъ (2—3) спиртомъ, подкисленной винной кислотой, пока послѣдній при фильтрованіи не протечетъ безцвѣтно. Соединенныя кислыя спиртныя жидкости выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ на водяной банѣ, до полученія сиропообразнаго остатка. Остатокъ смѣшиваютъ теплой водою и даютъ охладиться. Холодную вытяжку фильтруютъ и, для очистки, смѣшиваютъ вторично со спиртомъ, спиртъ опять выпариваютъ, а остатокъ растворяютъ въ теплой водѣ. Послѣ охлажденія кислую водную жидкость филь-

труютъ, чрезъ фильтръ смоченный водою, и взбалтываютъ $\frac{1}{4}$ часа этиловымъ эфиромъ. Смѣсь вливаютъ въ дѣлительную воронку и даютъ отстояться: образуются два слоя, верхній эфирный и нижній водный. Въ эфиръ, кромѣ нѣкотораго количества оставшагося въ водѣ жира и нѣкоторыхъ красящихъ веществъ, переходитъ кольхицинъ, дигиталинъ, пикротоксинъ, кантаридинъ, кромѣ того еще часть пикриновой кислоты и часть кофеина.

Эфирную, профильтрованную чрезъ маленькій фильтръ, жидкость выпариваютъ на часовыхъ стеклышкахъ или въ маленькихъ чашечкахъ на водяной банѣ при температурѣ отъ 30—40° С. Остатки изслѣдуются соответствующими реактивами.

Къ отдѣленной водной жидкости прибавляютъ избытокъ раствора ѣдкаго натрія до щелочной реакціи при чемъ выдѣляются всѣ алкалоиды, исключая апоморфина, морфія, нарцеина. Послѣдніе растворяются въ избыткѣ щелочи, кураринъ же щелочами не осаждается.

Щелочной растворъ взбалтываютъ этиловымъ эфиромъ. Эфиръ отдѣляютъ отъ водной жидкости, профильтровываютъ чрезъ небольшой фильтръ, и поступаютъ выше сказаннымъ образомъ.

Въ Эфирѣ растворились жидкіе алкалоиды никотинъ и коніинъ; твердые атропинъ, гіосціаминъ, гоматропинъ, скополаминъ; стрихнинъ, бруцинъ; вератринъ; пилокарпинъ; аконитинъ; кокаинъ; кофеинъ; кодеинъ, наркотинъ, тебаинъ, папаверинъ; эметинъ, физостигминъ; хининъ цинхонинъ и остатки кольхицина дигиталина и т. д.

Водную жидкость смѣшиваютъ съ растворомъ хлорисатго аммонія, до полученія запаха амміака и взбалтываютъ эфиромъ. Въ эфиръ переходитъ апоморфинъ. Водная жидкость продуктами разложенія апоморфина окрашена въ зеленой цвѣтъ.

Эфирную жидкость фильтруютъ, выпариваютъ на водяной банѣ и изслѣдуютъ.

Послѣ отдѣленія эфира, водную аммиачную жидкость взбалтываютъ амиловымъ спиртомъ, въ который переходитъ морфій и нарцеинъ. Амиловый спиртъ, послѣ отдѣленія и фильтраціи, выпариваютъ въ воздушной банѣ при 120° С, а остатокъ изслѣдуется на морфій и нарцеинъ.

Щелочную жидкость насыщаютъ углекислотой, выпариваютъ съ пескомъ до суха, и извлекаютъ теплымъ спиртомъ для получения курарина.

Методъ Драгендорфа.

Размельченныя вещества смѣшиваютъ, до получения жидкой каши, водою, и подкисляютъ разбавленной сѣрной кислотой. Смѣси даютъ стоять, при температурѣ 50° С, въ продолженіи сутокъ; потомъ выжимаютъ, а жидкость фильтруютъ. Остатокъ извлекаютъ, такимъ образомъ, еще нѣсколько разъ водою, подкисленной сѣрной кислотой. Соединенныя водныя жидкости, если они очень кислыя, усредняютъ аммиакомъ, сгущаютъ до получения сиропообразной консистенціи. Экстрактъ смѣшиваютъ тройнымъ объемомъ крѣпкаго спирта и даютъ, раствореннымъ бѣлковымъ веществамъ, осадиться.

Спиртную вытяжку отфильтровываютъ отъ остатка. Спиртъ отгоняютъ, а остатокъ растворяютъ въ водѣ и прибавляютъ, если нужно, еще немного сѣрной кислоты. Водную кислую жидкость послѣдовательно взбалтываютъ петролейнымъ эфиромъ, бензоломъ и хлороформомъ.

Въ петролейный эфиръ переходитъ жиръ, красящія вещества, эфирныя масла, камфора, пиперинъ, пикриновая кислота, салициловая кислота, бензойная кислота, капсицинъ, кардолъ и т. д.

Въ бензолѣ растворяются: кофеинъ, алоетинъ, анемонинъ, дигиталинъ, кантаридинъ, каскарилинъ, колоцинтинъ, кольхицинъ и т. д.

Въ хлороформѣ растворяется: цинхонинъ, теоброминъ, папаверинъ, нарцеинъ, дигиталинъ, сенегинъ, кольхицинъ, пикротоксинъ и т. д.

Водный кислый растворъ дѣлають амміакомъ щелочнымъ и выбалтываютъ послѣдовательно петролейнымъ эфиромъ, бензоломъ, хлороформомъ и амиловымъ спиртомъ.

Въ петролейный эфиръ переходитъ: коніинъ, никотинъ, эметинъ, вератринъ, хининъ, стрихнинъ и т. д.

Въ бензолѣ переходятъ: аконитинъ, атропинъ, бруцинъ, гіосціаминъ, кодеинъ, наркотинъ, пилокирпинъ, физостигминъ, стрихнинъ, хининъ, ципхонинъ и т. д. Хлороформомъ извлекаются хинные алкалоиды нарцеинъ слѣды морфія и папаверина.

Амиловымъ спиртомъ извлекаются морфіи, нарцеинъ, соланинъ, салицинъ и сапонинъ.

Реактивы.

Остатки, послѣ выпариванія эфирныхъ вытяжекъ на часовыхъ стеклышкахъ, или въ маленькихъ фарфоровыхъ чашечкахъ, на водяной банѣ, изслѣдуются различными реактивами: они или осаждаются общими, или же изслѣдуются частными реактивами, дающіе цвѣтныя окрашиванія, свойственныя опредѣленнымъ алкалоидамъ, глюкозидамъ и горькимъ веществамъ.

Къ остатку на стеклышкахъ прибавляютъ немного воды и каплю разбавленной сѣрной или соляной кислоты. Отъ прибавленія одной капли того или другаго общаго реактива получается, или помутненіе, или характерный кристаллическій осадокъ. Послѣ испаренія эфирной,

хлороформенной и т. п. вытяжекъ, къ сухому остатку прибавляютъ, стеклянной палочкой, каплю, того или другого, частнаго реактива, пока не получаютъ характерное окрашиваніе, свойственное алкалоидамъ глюкозидамъ и горькимъ веществамъ.

Общіе реактивы.

Растворъ брома въ бромистомъ калии даетъ съ многими алкалоидами желтые, а растворъ іода въ іодистомъ калии бурые осадки.

Отъ воднаго раствора хлорнаго золота (1:20) осадки въ солянокислыхъ растворахъ алкалоидовъ приобрѣтають желтоватую окраску.

Въ болѣе крѣпкихъ растворахъ алкалоидовъ отъ раствора хлорной платины (1:20) образуются бѣлые или желтые осадки.

Растворъ сулемы образуетъ съ алкалоидами бѣлые или желтоватые осадки.

Фосфорвольфрамовая кислота образуетъ съ алкалоидами аморфные осадки.

Фосформолебденовая кислота даетъ съ алкалоидами бурые осадки, растворимые въ растворѣ углекислаго аммонія.

Реактивъ Майера даетъ бѣлые или желтоватые осадки.

Растворъ іодистаго висмута въ іодистомъ калии даетъ красножелтые аморфные осадки.

Іодистый кадмій, растворенный въ іодистомъ калии, даетъ желтоватые осадки.

Растворъ таннина даетъ желтоватые осадки, а растворъ пикриновой кислоты желтые.

Частные реактивы.

Частными реакціями называются реакціи, дающія, при смѣшеніи съ глюкозидами, горькими веществами и алкалоидами, цвѣтныя окрашиванія.

Такія реактиви суть: Крѣпкая сѣрная кислота, крѣпкая соляная кислота, крѣпкая азотная кислота, крѣпкая фосфорная кислота, реактивъ Фрѣде, реактивъ Эрдмана, ванадіевосѣрная кислота, хлорная вода. и т. д.

Предварительные опыты.

По способу Отто выбалтааніемъ эфиромъ получаютъ изъ кислаго раствора: Кольхицинъ, дигиталинъ, пикротоксинъ, кантаридинъ.

Сѣрная кислота окрашиваетъ кольхицинъ въ желтый, пикротоксинъ въ оранжевый, дигиталинъ въ краснобурый цвѣтъ.

Сѣрная кислота съ небольшимъ количествомъ азотной кислоты окрашиваетъ кольхицинъ въ синій, переходящій въ фіолетовый и, наконецъ, въ желтый цвѣтъ; окрашиваніе переходитъ, отъ раствора ѣдкихъ щелочей, въ кирпично-красное.

Сѣрная кислота и двухромокислый калий окрашиваетъ пикротоксинъ въ бурый, переходящій въ зеленый цвѣтъ.

Сѣрная кислота съ бромовой водою окрашиваютъ дигиталинъ въ фіолетовый или красный цвѣтъ.

Ванадіево - сѣрная кислота окрашиваетъ кольхицинъ въ синій или зеленобурый цвѣтъ; пикротоксинъ въ оранжевый; дигиталинъ въ темнобурый съ красными полосами.

Крѣпкая фосфорная кислота при выпариваніи съ дигиталиномъ окрашивается сначала въ красноватый, а потомъ и фіолетовый цвѣтъ.

Кантаридинъ съ перечисленными реактивами не даетъ цвѣтныхъ реакцій.

Изъ щелочнаго раствора получаютъ взбалтываніемъ эфиромъ: Жидкіе алкалоиды, конинъ, никотинъ, твердые

пилокарпинъ, атропинъ, гіосціаминъ, гіосцинъ, гоматропинъ, стрихнинъ, бруцинъ, кофеинъ, хининъ, цинхонинъ, вератринъ, дельфининъ, физостигминъ, кодеинъ, наркотинъ, тебаинъ, папаверинъ, эметинъ, аконитинъ.

Сѣрная кислота окрашиваетъ : вератринъ въ желтый, переходящій въ красножелтый и, наконецъ, красный цвѣтъ, физостигминъ, сначала безцвѣтенъ, а потомъ переходитъ въ красножелтый, дельфининъ въ краснобурый, наркотинъ въ зеленоватый, а потомъ желтый, тебаинъ въ красный, къ концу реакціи, въ желтоватый, эметинъ въ бурозеленый, аконитинъ въ желтый, переходящій въ фіолетовый цвѣта.

Сѣрная кислота растворяетъ слѣдующіе алкалоиды сначала безцвѣтно, послѣ же нагрѣванія, безцвѣтный растворъ окрашивается :

Кодеинъ въ синій, папаверинъ въ фіолетовый цвѣтъ.

Стрихнинъ растворяется въ сѣрной кислотѣ безцвѣтно, но послѣ прибавленія кристаллика двухромовокислаго калия, появляются фіолетовые полосы.

Азотная кислота растворяетъ бруцинъ въ желтокрасный цвѣтъ.

Послѣ испаренія раствора атронина и кофеина въ крѣпкой азотной кислотѣ получаются желтые остатки. Остатокъ атронина окрашивается, крѣпкимъ спиртнымъ растворомъ ѣдкаго калия, въ краснофіолетовый цвѣтъ, а остатокъ кофеина, каплей воднаго раствора амміака, въ пурпуровый.

Послѣ прибавленія къ щелочному раствору хлористаго аммонія, эфиромъ извлекается апоморфинъ, характеризующійся своими зелеными остатками, амилымъ спиртомъ; морфій и нарцеинъ, характеризующіеся своими отношеніями къ реактиву Фрэде и къ крѣпкой сѣрной кислотѣ.

Колхицинъ $C^{22}H^{25}NO^6$.

Кольхицинъ, алкалоидъ безвременника. Легко растворяется въ водѣ и спиртѣ, трудно въ эфирѣ, вращаетъ плоскость поляризации влѣво и расплавляется, не разлагаясь, при $145^{\circ} C$., при болѣе высокой температурѣ онъ разлагается. Бензолъ, амиловый спиртъ и хлороформъ легко растворяютъ кольхицинъ. Кольхицинъ горькаго вкуса и дѣйствуетъ на животный организмъ почти такъ-же, какъ и вератринъ; онъ обладаетъ стойкостью.

Изъ воднаго раствора, подкисленнаго винной кислотой, выбалтывается кольхицинъ эфиромъ или хлороформомъ, въ видѣ желтаго аморфнаго осадка. Бензолъ и петролевый эфиръ не извлекаютъ кольхицина.

Реакціи кольхицина: Водный растворъ кольхицина окрашивается въ желтый цвѣтъ; интензивность окрашивания зависитъ, конечно, отъ количества раствореннаго кольхицина.

Въ водномъ растворѣ кольхицина, растворъ іода въ іодистомъ калии, растворъ іодистаго калия и іодистаго висмута, растворъ танина и растворъ хлорнаго золота, производятъ осадки.

Сулема производитъ въ растворахъ кольхицина помутненіе, а съ прибавленіемъ соляной кислоты получается лимонно-желтый осадокъ.

Хлорная вода въ водномъ растворѣ кольхицина даетъ желтый осадокъ, растворимый въ амміакѣ желто-краснымъ цвѣтомъ.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ кольхицинъ, окрашиваясь при этомъ, въ ярко-желтый цвѣтъ. Если прибавить къ этому раствору каплю азотной кислоты, онъ дастъ синевіолетовое окрашиваніе, переходящее въ желтое.

Растворъ колыциина въ крѣпкой азотной кислотѣ, уд. вѣса 1,4, окрашивается въ синефіолетовый цвѣтъ, который скоро измѣняется въ бурожелтый. Разбавленный водою растворъ окрашивается растворомъ ѣдкаго натра въ кирпичный цвѣтъ.

3) При кипяченіи хлористаго колыциина съ полоторохлористымъ желѣзомъ жидкость окрашивается въ темно-зеленый цвѣтъ. Хлороформъ, при взбалтываніи съ этимъ растворомъ, окрашивается въ красно-бурый цвѣтъ.

Дигиталинъ.

Дигиталиномъ называется дѣйствующее начало растенія *Digitalis purpurea* (Красная наперстянка). Приготавливается изъ дико растущаго растенія и представляетъ собою смѣсь одного недѣйствующаго и четырехъ дѣйствующихъ веществъ. Недѣйствующій кристаллическій дигитинъ, какъ можно полагать, есть не что иное, какъ продуктъ разложенія одного изъ дѣйствующихъ началъ. Въ продажѣ различаютъ нѣмецкій и французскій дигиталинъ. Какъ одинъ, такъ и другой вмѣстѣ съ находящимся тамъ дигиталиномъ содержать и другія вещества. Такъ напр., нѣмецкій глюкозидъ содержитъ Digitalin, Digitonin, Digitalein а французскій — Digitoxin и Digitalin. Изъ названныхъ началъ самый ядовитый Digitoxin. Гликозидъ дигиталинъ $C_5H_8O_2$, при нагрѣваніи съ разбавленными кислотами, распадается на сахаръ и дигиталрезинъ. Нѣмецкій дигиталинъ представляетъ собою аморфную желтоватую массу, французскій дигиталинъ — шелковистые игольчатые не плавающиеся кристаллики.

При $180^{\circ} C$ они окрашиваются въ бурый цвѣтъ, а при приблизительно $200^{\circ} C$ они вполне разлагаются. Продажный нѣмецкій дигиталинъ горькаго вкуса, легко

растворимъ въ водѣ, этиловомъ и амиловомъ спиртѣ. Французскій дигиталинъ легко растворимъ въ хлороформѣ и спиртѣ, трудно растворимъ въ эфирѣ, нерастворимъ въ бензолѣ, и почти нерастворимъ въ водѣ.

Изъ водныхъ растворовъ фосформолебденовая кислота осаждаетъ дигиталинъ въ видѣ желтаго соединенія. Смѣсь при нагреваніи окрашивается въ ярко-зеленый цвѣтъ; по прибавленіи къ этой смѣси амміака зеленое окрашиваніе переходитъ въ голубое.

Дигиталинъ растворяютъ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и прибавляютъ незначительное количество бромовой воды; растворъ окрашивается въ характерный красноватофіолетовый цвѣтъ. Отъ прибавленія воды это окрашиваніе переходитъ въ зеленое.

Для этой реакціи вмѣсто бромовой воды Драгендорфъ совѣтуетъ брать растворъ брома въ 20 % растворѣ ѣдкаго калия.

Дигиталинъ смѣшиваютъ съ водою и незначительнымъ количествомъ желчи; къ этой смѣси прибавляютъ крѣпкую сѣрную кислоту. При нагреваніи отъ 60°—80° С смѣсь окрашивается въ красный цвѣтъ.

По Lafon'у дигиталинъ растворяютъ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, разбавленной виннымъ спиртомъ (1 объемъ сѣрной кислоты и 1 объемъ спирта 96 %), нагреваютъ, до тѣхъ поръ, пока растворъ не окрасится въ желтый цвѣтъ. Если къ такому раствору прибавить каплю раствора полуторохлористаго желѣза, онъ окрасится въ синезеленый цвѣтъ.

Пикротоксинъ $C^{30}H^{84}O^{13}$.

Пикротоксинъ находится до 5 % въ плодахъ (костянка) кукольвана. Пикротоксинъ весьма ядовитое,

очень горькое не имѣющее запаха, не содержащее азота вещество, имѣетъ нейтральную реакцію. По своимъ химическимъ реакціямъ, пикротоксинъ слабая кислота, кристаллизуется въ безцвѣтныя иглы или столбики, съ точкой плавленія 199—200°. Въ горячемъ и тепломъ спиртѣ, хлороформѣ, амиловомъ спиртѣ пикротоксинъ легко растворяется, но трудно растворимъ въ эфирѣ и холодной, легче въ горячей, водѣ; въ бензолѣ и петролевомъ эфирѣ не растворяется. Въ амміакѣ, ѣдкомъ калии и ѣдкомъ натріи пикротоксинъ растворяется безъ цвѣта; кислотами онъ снова выдѣляется изъ этихъ растворовъ.

Общіе реактивы, какъ хлорная платина, хлорное золото, сулема, желѣзо-синеродистый калий, пикриновая и фосфорвольфрамовыя кислоты и танинъ не осаждаютъ пикротоксинъ изъ растворовъ.

Изъ кислыхъ растворовъ выбалтываютъ пикротоксинъ эфиромъ, хлороформомъ или амиловымъ спиртомъ.

Холодная крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ пикротоксинъ окрашивая въ желтый цвѣтъ. Отъ прибавленія двухромокислаго калия растворъ окрашивается въ фіолетовый цвѣтъ, переходящій въ зеленый; отъ избытка сѣрной кислоты зеленое окрашивание переходитъ въ бурое.

Пикротоксинъ смѣшиваютъ съ тройнымъ по вѣсу количествомъ селитры, прибавляютъ нѣсколько капель крѣпкой сѣрной кислоты и избытокъ ѣдкаго натра; жидкость окрашивается въ непостоянный кирпично-красный цвѣтъ.

При нагрѣваніи щелочнаго раствора пикротоксина съ фелинговой жидкостью выдѣляется красная закись мѣди.

Для открытія пикротоксина въ пивѣ поступаютъ такъ: къ пиву прибавляютъ амміакъ, до щелочной реак-

ціи; жидкость отфильтровываютъ отъ осадка и къ ней прибавляютъ растворъ уксуснокислаго свинца; при этомъ осаждается декстринъ, сахаръ и пр.; но пикротоксинъ остается въ растворѣ.

Осадокъ отфильтровывается; избытокъ свинца изъ полученнаго фильтрата осаждается сѣрнистымъ водородомъ и отдѣляется фильтраціею.

Наконецъ, этотъ фильтратъ выпаривается, до густоты сиропа и извлекается эфиромъ или амиловымъ спиртомъ.

Съ полученнымъ осадкомъ, послѣ выпариванія растворителя, продѣлываютъ частныя реакціи.

Кантаридинъ $C_{10}H_{12}O_4$.

Кантаридинъ представляетъ собою сильнодѣйствующее начало шпанскихъ мушекъ, *Lytta vesicatoria*. Кантаридинъ не содержитъ азота и обладаетъ характеромъ ангидрида кислоты. Кантаридинъ кристаллизуется въ блестящихъ ромбическихъ чешуйкахъ, плавящихся при $210^{\circ} C.$; при болѣе сильномъ нагрѣваніи онъ возгоняется, при чемъ на холодныя мѣста осаждается въ видѣ тонкихъ иглочекъ. Въ водѣ кантаридинъ почти нерастворимъ. Спиртъ мало растворяетъ кантаридинъ, болѣе онъ растворимъ въ эфирѣ и бензолѣ, легко въ хлороформѣ, ацетонѣ, въ уксусномъ эфирѣ, въ жирныхъ и эфирныхъ маслахъ. Въ щелочахъ кантаридинъ растворяется, образуя соли. Изъ этихъ соединений кантаридинъ выдѣляется, не разлагаясь кислотами. Онъ весьма постояненъ и медленно разлагается при гніеніи.

Интересно, что куры безъ особо замѣтнаго для себя вреда переносятъ большія количества шпанскихъ мушекъ. Изъ щелочныхъ растворовъ кантари-

дина, если они не слишкомъ разбавлены, осаждаются въ видѣ бѣлыхъ осадковъ, хлористый кальцій, хлористый барій, азотнокислое серебро и сулема. Осадокъ сѣрно-кислой мѣди окрашенъ въ сѣрый цвѣтъ.

Для кантаридина не имѣются характерныя цвѣтныя реакціи. Для его опредѣленія пользуются физиологическимъ свойствомъ образовать на тѣлѣ пузыри. Остатокъ, полученный послѣ испаренія эфира, растворяютъ въ прованскомъ маслѣ и пропитываютъ имъ холстъ; послѣдній прилѣпляютъ къ тѣлу. Въ присутствіи кантаридина кожа краснѣетъ, затѣмъ получаютъ нарывы.

Даже 0,00014 gr. производитъ такое дѣйствіе.

Никотинъ $C_{10}H_{14}N_2$.

Никотинъ представляетъ собою маслянистую безцвѣтную жидкость, скоро бурѣющую на воздухѣ, окисляясь при этомъ. Никотинъ тяжелѣе воды, вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво, легко растворяется въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ, амиловомъ спиртѣ, бензолѣ и петролевомъ эфирѣ. Водный и спиртный растворъ окрашиваютъ куркумовую бумажку въ бурый цвѣтъ.

Соли никотина растворимы въ водѣ и спиртѣ, но нерастворимы въ эфирѣ, бензолѣ, хлороформѣ, петролевомъ эфирѣ и амиловомъ спиртѣ.

Никотинъ обладаетъ жгучимъ вкусомъ и сильно противнымъ запахомъ, напоминающимъ немного коніинъ.

Въ струѣ водорода никотинъ перегоняется, неразлагаясь при $246,7^{\circ}$, но испаряется и при обыкновенной температурѣ; съ водными парами и съ парами амиловаго спирта онъ легко улетучивается. Никотинъ присоединяетъ къ себѣ воду, образуя гидратъ, застывающій въ охлаждающей смѣси.

Благодаря своему сильному основному характеру никотинъ вытѣсняетъ металлы изъ своихъ соединеній. Изъ щелочнаго воднаго раствора никотинъ выбалтывается эфиромъ. (Эфирную никотиновую жидкость слѣдуетъ выпаривать на слабо нагрѣтой водяной банѣ, причемъ въ остаткѣ получаются маслянистыя капли.) Для очистки никотина отъ жира остатокъ растворяютъ въ водѣ, отфильтровываютъ отъ жира чрезъ мокрый фильтръ и щелочной растворъ выбалтывается эфиромъ, петролевымъ эфиромъ, бензоломъ, хлороформомъ или амиловымъ спиртомъ.

Изъ общихъ реактивовъ осаждаютъ никотинъ, фосфоромолебденовая кислота, реактивъ Майера, растворъ іодистаго калия съ іодистымъ висмитомъ, хлорная платина. При смѣшеніи равныхъ объемовъ растворовъ никотина въ эфирѣ съ эфирнымъ растворомъ іода, выдѣляется сначала буроватое смолистое масло, въ которомъ медленно образуются кристаллики, а эфирная жидкость окрашивается въ красный цвѣтъ. Эти игольчатые кристаллики прозрачны, но при преломляющемъ свѣтѣ они иризируютъ темносинимъ цвѣтомъ.

а) Никотинъ съ соляной кислотой даетъ желтовато-красный растворъ хлористоводороднаго никотина; при осторожномъ выпариваніи, остается желтая аморфная масса, въ которой при стояніи замѣчаются микроскопическіе квадратные или крестообразные кристаллики.

б) Водный растворъ никотина не мутнѣетъ отъ хлорной воды (Реакціи а) и б) служитъ для отличія отъ коніина.

с) Растворъ никотина въ крѣпкомъ спиртѣ не окрашивается отъ спиртнаго раствора феноль-фталеина.

Конинъ $C_8H_{17}N$.

Конинъ представляет собою безцвѣтную маслянистую жидкость, съ противнымъ мышачнымъ запахомъ и отвратительнымъ вкусомъ, кипитъ при $168-169^\circ$. Водный растворъ конина изъ растворовъ металловъ выдѣляетъ металлы въ видѣ гидратовъ. При обыкновенной температурѣ конинъ испаряется и, окрашиваясь въ бурый цвѣтъ, густѣетъ. Въ водѣ конинъ труднѣе растворимъ, чѣмъ никотинъ.

Насыщенный водный растворъ конина при нагреваніи отъ выдѣляющагося конина мутнѣетъ, такъ какъ онъ труднѣе растворяется въ теплой водѣ, чѣмъ въ холодной.

Въ спиртѣ, эфирѣ, петролевомъ эфирѣ онъ легко растворяется, труднѣе въ хлороформѣ.

Изъ общихъ реактивовъ фосфоро-молебденовая кислота даетъ желтый аморфный осадокъ, реактивъ Майера — бѣловатый, а растворъ іодистаго калия съ іодистымъ кадміемъ — оранжевый осадокъ. Водный растворъ конина свертываетъ бѣлокъ.

При осторожномъ выпариваніи конина съ крѣпкой соляной кислотой, образуется остатокъ солянокислаго конина. Подъ микроскопомъ замѣчаются игольчатые, или столбчатые кристаллики, образующіе звѣздочки. Кристаллики переломляютъ свѣтъ.

Водный растворъ конина мутнѣетъ отъ хлорной воды.

Растворъ конина въ крѣпкомъ спиртѣ не окрашивается спиртнымъ растворомъ фенолфталеина въ красный цвѣтъ.

Пилокарпинъ $C_{11}H_{16}N_2O_2$.

Пилокарпинъ - алкалоидъ растенія яaborанда (*Pilocarpus pennatifolius*). Въ медицинѣ употребляются солянокислыя и азотнокислыя соединенія.

Пилокарпинъ представляетъ собою полужидкую липкую массу, мало растворимую въ водѣ, легко въ эфирѣ, спиртѣ и хлороформѣ, трудно растворимую въ бензолѣ. Изъ кислыхъ растворовъ пилокарпинъ не переходитъ въ эфиръ или хлороформъ. Съ кислотами пилокарпинъ даетъ кристаллическія соли.

Изъ щелочнаго воднаго раствора пилокарпинъ вытряхивается эфиромъ.

Фосфоровольфрамвая, фосфоромолебденовая кислоты даютъ, въ весьма слабомъ растворѣ пилокарпина, (1 : 1500) замѣтные осадки.

Растворъ іода бурый, а реактивъ Майера бѣлый, растворъ іодистаго калия съ іодистымъ висмутомъ даютъ красные осадки.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ пилокарпинъ и его соли безцвѣтно. Если же къ этому раствору прибавить двухромокислаго калия, то получается бурое окрашиваніе, переходящее въ зеленое.

Атропинъ $C_{17}H_{23}NO_3$.

Атропинъ кристаллизуется въ видѣ игolocекъ или столбиковъ имѣетъ непріятный горькій вкусъ, при 115 расплывается, при 140° С возгоняется; съ водными парами онъ летучъ. Чистый атропинъ трудно растворимъ въ холодной водѣ, легче въ горячей, легко въ спиртѣ, хлороформѣ и амиловомъ спиртѣ, труднѣе въ эфирѣ и бензолѣ, въ незначительномъ количествѣ въ петролевомъ эфирѣ.

Изъ щелочнаго раствора атропинъ легко извлекается эфиромъ и бензоломъ; послѣ выпариванія растворителя получается кристаллическій остатокъ.

Атропинъ обладаетъ сильными основными свойствами, онъ окрашиваетъ растворъ феноль-фталена въ красный цвѣтъ и выдѣляется при нагрѣваніи изъ спиртнаго раствора сулемы окись ртути. Съ кислотами атропинъ даетъ кристаллическія, легко растворимыя въ водѣ соли. Изъ водныхъ растворовъ этихъ солей ѣдкія щелочи, углекислыя соли и амміакъ осаждаютъ атропинъ. Избытокъ амміака опять растворяетъ атропинъ, а углекислый аммоній совсѣмъ не осаждаетъ его. Атропинъ осаждается изъ своихъ водныхъ растворахъ хлорной платиной въ видѣ моноклиническихъ кристалловъ; пикриновой кислотой — въ видѣ листочковъ; хлорное золото осаждаетъ атропинъ въ видѣ медленно кристаллизующагося двойнаго соединенія. Кристаллики плавятся при $135-137^{\circ}$ С. Растворъ іода въ іодистомъ калии и фосфоромолебденовая кислота, осаждаютъ атропинъ даже изъ раствора 1:10000.

Атропинъ растворяется въ крѣпкой сѣрной кислотѣ безцвѣтно, но при нагрѣваніи, этотъ растворъ бурѣетъ и отъ прибавленія нѣсколькихъ капель воды выдѣляется запахъ цвѣтовъ. Такой запахъ получается еще съ большей интенсивностью, если атропинъ нагрѣтъ съ сѣрной кислотой при 150° С и прибавить туда кристалликъ двухромокислаго калия.

Привыпариваніи атропина на водяной банѣ съ крѣпкой азотной кислотой получается желтый остатокъ, который отъ спиртнаго раствора ѣдкаго калия окрашивается въ интенсивно фіолетовый цвѣтъ, переходящій скоро въ красный.

Эта реакція (реакція Vitali) весьма характерна; она получается даже еще отъ $1/1000$ mg атропина.

Кромѣ химическихъ реакцій можно воспользоваться физиологическимъ — т. е. расширеніемъ зрачка глаза отъ капли воднаго раствора атропина. Опытъ надъ кошкой: капля полученнаго раствора атропина вводится въ глазъ, отчего зрачокъ долженъ расширяться.

Гіосціаминъ

кристаллизуется въ видѣ шелковистыхъ игolocекъ. Точка плавленія 108,5; труднѣе кристаллизуется, чѣмъ атропинъ и легче растворимъ въ водѣ и въ водномъ спиртѣ; изъ этихъ растворовъ онъ иногда выдѣляется въ видѣ студени.

Эфиръ и хлороформъ легко растворяютъ гіосціаминъ, который, какъ и атропинъ, имѣетъ тѣ-же физиологическія химическія реакціи.

Для различія можетъ служить двойное соединеніе хлорнаго золота и хлорной платины.

Изъ воднаго раствора двойное соединеніе хлорнаго золота выдѣляется сначала въ видѣ масла, которое постепенно застываетъ въ видѣ кристалловъ. Кристаллики этого соединенія представляютъ собою листочки, плавающиеся при 159° С.

Кристаллы двойнаго соединенія гіосціамина и хлорной платины принадлежатъ къ триклинической формѣ, а — атропина къ моноклинической.

Гіосцинъ (Скополаминъ)

представляетъ собою безцвѣтный сиропъ, трудно растворимый въ водѣ, легко въ спиртѣ, эфирѣ и хлороформѣ; съ кислотами гіосцинъ даетъ хорошо кристаллизующіяся соли. Изъ раствора хлороформа послѣ выпариванія онъ

остається въ видѣ тягучаго сиропа, а изъ эфира въ видѣ кристалликовъ плавящихся при 59° С.

Въ растворѣ, подкисленномъ соляной кислотой, фосфоровольфрамовая кислота и сулема даютъ бѣлые осадки, растворъ іода — бурый, а реактивъ Майера — желтовато-бѣлый осадокъ.

Двойное соединеніе хлорнаго золота гіосцина кристаллизуется въ видѣ широкихъ желтыхъ призмъ, плавящихся при 193° С.

По своимъ (физическимъ) химическимъ и фізіологическимъ свойствамъ гіосцинъ тождественъ со своими изомерами, атропиномъ и гіосциаминомъ.

Гоматропинъ (Окситолупотропинъ).

Гоматропинъ въ готовомъ видѣ въ природѣ не встрѣчается, а получается только синтетически и кристаллизуется въ видѣ безцвѣтныхъ призмъ, плавящихся при $93-96^{\circ}$ С. Они трудно растворимы въ водѣ, легко въ спиртѣ, эфирѣ и хлороформѣ; остатокъ, полученный послѣ выпариванія хлороформа, маслянистый, трудно кристаллизующійся; кристаллы весьма гигроскопичны и расплавляются при $93,5-98^{\circ}$ С. Такъ какъ атропинъ, гіосциаминъ, гіосцинъ, гоматропинъ по своимъ фізіологическимъ и химическимъ свойствамъ весьма сходны, то при судебномъ химическомъ изслѣдованіи при малыхъ количествахъ едва-ли удастся отличить ихъ другъ отъ друга.

Стрихнинъ $C_{21}N_{22}N_2O^3$.

Стрининъ кристаллизуется изъ хлороформа, бензола или амиловаго спирта въ видѣ бѣлыхъ, блестящихъ, ромбическихъ столбиковъ. Въ водѣ, въ безводномъ эфирѣ и спиртѣ стрихнинъ почти нерастворимъ. Соли

стрихнина растворима въ подкисленной водѣ и спиртѣ, нерастворима въ эфирѣ, бензолѣ, хлороформѣ и амилвомѣ спиртѣ. Ёдкія щелочи выдѣляютъ стрихнинъ въ видѣ кристаллическаго порошка, углекислыя и двууглекислыя соли калия и натрія выдѣляютъ стрихнинъ изъ кислыхъ растворовъ только при нагрѣваніи. Перекись водорода, или марганцевокислый калий, въ кислой средѣ разлагаютъ стрихнинъ, образуя одноосновную стрихниновую кислоту. При нагрѣваніи съ крѣпкими растворами ёдкихъ щелочей стрихнинъ разлагается на водородъ, углекислоту и хиолинъ. Стрихнинъ весьма стойкій алкалоидъ, онъ, какъ извѣстно, иногда не разлагается въ трупахъ даже въ продолженіи 1—3 лѣтъ, самое большое количество стрихнина отлагается въ печени.

При отравленіи чеlebухой, кромѣ стрихнина и бруцина слѣдуетъ еще обратить вниманіе на микроскопическіе, буроеброватые шелковистые волоски этого плода. Волоски въ такихъ случаяхъ находятся въ рвотномъ и содержимомъ желудка.

Растворъ іода съ іодистымъ калиемъ, пикриновая кислота, реактивъ Майера іодистый висмутъ съ іодистымъ калиемъ, хлорное золото и хлорная платина даютъ осадки, даже въ сильноразбавленныхъ растворахъ солей стрихнина.

Стрихнинъ растворяютъ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ (+ 5 ч. H_2SO_4 и 1 ч. H_2O) и прибавляютъ кристалликъ двуххромоксилаго калия при наклоненіи чашечки, или часоваго стеклышка образуются въ жидкости синефіолетовыя полоски. Это окрашиваніе переходитъ въ красное, а потомъ исчезаетъ. Такую-же реакцію можно получить и другими окислителями какъ напр., марганцевокислымъ калиемъ, красной кровяной солью и перекисью свинца. Морфинъ вредитъ этой реакціи. По этому предъ взбалтываніемъ съ эфиромъ нужно прибавить избытокъ ще-

лочи въ которомъ растворяется морфій, а стрихнинъ выдѣляется и переходитъ въ эфиръ.

Растворъ стрихнина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ окрашивается закись-окисью церія въ интенсивный синій цвѣтъ, который медленно переходитъ въ фіолетовый и наконецъ въ довольно постоянный вишневокрасный.

Ванадіевая сѣрная кислота растворяетъ стрихнинъ голубымъ цвѣтомъ, переходящимъ въ фіолетовый и красный, если затѣмъ прибавить воды, то получится еще довольно продолжительное розовое окрашеніе.

Крѣпкая азотная кислота, растворяя стрихнинъ даетъ желтоватое окрашиваніе, которое при стояніи темнѣетъ.

Сулема даетъ въ растворѣ стрихнина, разбавленной сѣрной кислотой, бѣлый кристаллическій осадокъ. Нитропруссиднатрій даетъ свѣтлобурый кристаллическій осадокъ, красная кровяная соль зеленовато кристаллическій, хлорная вода даетъ, даже и въ весьма слабыхъ растворахъ стрихнина, бѣлый осадокъ, растворимый въ амміакѣ.

Растворъ двухромокислаго калия (1 : 200) даетъ желтые игольчатые кристаллики хромокислого стрихнина. Послѣдній, съ крѣпкой сѣрной кислотой, даетъ реакцію 1.

Бруцинъ $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$.

Бруцинъ смотря по условіямъ кристаллизуется, или въ четырехъ угольныхъ столбикахъ, или въ распающихся на воздухъ моноклиническихъ табличкахъ, или въ видѣ перышекъ, или наконецъ, въ кристаллическихъ листочкахъ похожихъ на борную кислоту. Безводные кристаллы плавятся при 178° . Бруцинъ мало растворимъ въ водѣ, въ чистомъ эфирѣ и петролевомъ эфирѣ, легче растворимъ въ бензолѣ и въ

спиртъ, амиловомъ спиртъ и хлороформѣ. Изъ бензола, этиловаго и амиловаго спиртовъ бруцинъ выдѣляется аморфно. Бруцинъ какъ и стрихнинъ весьма стойкій алколоидъ.

Изъ общихъ реактивовъ самыми чувствительными на бруцинъ: растворъ іода съ іодистымъ калиемъ, реактивъ Майера, хлорное золото, іодистый висмутъ съ іодистымъ калиемъ, фосформолебденовая кислота, іодистый кадмій съ іодистымъ калиемъ, хлорная платина и танинъ.

Щелочи выдѣляютъ изъ раствора солей бруцина, бруцинъ.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ бруцинъ безцвѣтно, но если прибавить кристалликъ селитры, то растворъ окрашивается въ желтокрасный, скоро желтѣющій цвѣтъ.

Къ раствору бруцина, въ разбавленной сѣрной кислотѣ, прибавляютъ перекись марганца, оставляютъ на нѣсколько часовъ, часто смѣшивая, а потомъ фильтруютъ. Фильтратъ окрашенъ, смотря по количеству бруцина, въ красножелты, или кровавый цвѣтъ.

Крѣпкая азотная кислота (уд. вѣсь 1,3—1,4) растворяетъ бруцинъ въ кроваво красный цвѣтъ. Окрашивание раствора скоро переходитъ въ оранжевый и наконецъ, въ желтый цвѣтъ. Если къ жидкости прибавить нѣсколько капель воды и растворъ двухлористаго олова, или безцвѣтнаго сѣрнистаго аммонія, она окрасится въ красно-фіолетовый цвѣтъ.

Растворъ азотнокислой закиси ртути (содержащей мало свободной кислоты) растворяетъ бруцинъ въ безцвѣтную жидкость, которая при нагрѣваніи въ чашечкѣ на водяной банѣ, съ края окрашивается въ красный цвѣтъ, а подвергнувъ его выпараванію, образуется красный остатокъ. Растворъ двухромокислаго калия съ растворомъ бруцина въ слабой сѣрной кислотѣ дастъ малинокрасную жид-

кость, которая при нагреваніи окрашивается, сначала, въ оранжевый, и наконецъ, въ буро-оранжевый цвѣтъ.

Насыщенная хлорная вода растворяетъ бруцинъ, смотря по количеству, въ розовый, или кровавокрасный цвѣтъ. Отъ амміака окрашиваніе переходитъ въ желтый, или желтобурый цвѣтъ.

Красная кровавая соль осаждаетъ изъ раствора бруцина желтые кристаллики.

Открытіе стрихнина и бруцина.

Остатокъ на часовомъ стеклышкѣ растворяютъ въ крѣпкой сѣрной кислотѣ и прибавляютъ маленькій кусочекъ селитры, растворъ окрашивается въ красный, потомъ въ оранжевый и наконецъ въ желтый цвѣтъ; къ этому желтому раствору для полученія реакціи на стрихнинъ прибавляютъ кристалликъ двуххромокислаго калия.

Для отдѣленія стрихнина отъ бруцина пользуются чистымъ безводнымъ спиртомъ въ которомъ бруцинъ растворяется, а стрихнинъ остается нераствореннымъ.

Изъ растворовъ стрихнина и бруцина въ эфирѣ, или бензолѣ, сначала выдѣляется кристаллическій стрихнинъ, а потомъ уже аморфный бруцинъ.

Для болѣе точнаго отдѣленія стрихнина и бруцина прибавляютъ къ укусно-кислomu раствору стрихнина и бруцина, двуххромокислый калий, при чемъ хромовокислый стрихнинъ осаждается, а хромовокислый бруцинъ остается въ растворѣ.

Кофеинъ. $C_8H_8(NH_2)_2N_4O_2 + H_2O$.

Кофеинъ или теинъ находится въ чаѣ, кофеѣ, вмѣстѣ съ теоброминномъ въ какао, кромѣ того онъ еще встрѣчается въ сѣменахъ кола и въ парагуайскомъ чаѣ. Ко-

феинъ кристаллизуется въ видѣ длинныхъ красивыхъ шелковистыхъ иглъ; иглы возгоняются приблизительно при 180° С. При дѣйствіи хлора кофейнъ распадается на диметинъ, аллоксанъ и мономотиль-мочевину. Кофейнъ переходитъ ужь изъ кислаго воднаго раствора въ эфиръ, хлороформъ и бензолъ. Онъ легко растворяется въ горячей водѣ, спиртѣ, амиловымъ спиртѣ, эфирѣ хлороформъ и бензолѣ.

Танинъ, растворъ іода съ іодистомъ калиемъ, растворъ іода съ іодистымъ висмутомъ, фосфоръ-вольфрамовая и фосформолебденовая кислоты даютъ осадки только съ крѣпкимъ растворомъ кофеина.

Азотнокислое серебро въ крѣпкихъ растворахъ кофеина даетъ бѣлый кристаллическій осадокъ, а растворъ сулемы образуетъ при стояніи длинныя иглы, растворимыя въ холодной соляной кислотѣ.

Крѣкая сѣрная и азотная кислота растворяютъ кофеинъ безцвѣтно.

Послѣ выпариванія кофеина при 100° С съ небольшимъ избыткомъ хлорной воды получается краснобурый остатокъ, который отъ паровъ амміака окрашивается въ пурпурофіолетовый цвѣтъ. Стеклышкомъ съ бурымъ остаткомъ накрываютъ стеклянную пластинку, смоченную каплею амміака.

Хининъ $C_{20}H_{24}N_2O^2 + 3H_2O$.

Безводный хининъ плавится при $171,8^{\circ}$, а водный при 57° . Хининъ не возгоняется. Водный растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво, онъ имѣетъ щелочную реакцію, горькій вкусъ, жаропонижающія и антисептическія свойства. Хининъ трудно растворимъ въ водѣ, легко въ спиртѣ, амиловомъ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, бензолѣ. Изъ всѣхъ ихъ, хининъ выдѣляется

аморфно, а изъ петролева эфира кристаллически. Ёдкіе щелочи выдѣляютъ, изъ водныхъ растворовъ солей, бѣлый аморфный порошокъ хинина, нерастворимаго въ избыткѣ щелочи.

Общіе реактивы съ хининомъ не даютъ характерныя осадки. Вода, подкисленная сѣрной кислотой, растворяетъ хининъ въ флуоресцирующую жидкость. Танинъ даетъ въ растворѣ солей осадокъ, который при нагреваніи свертывается въ комки.

При прибавленіи къ спиртному, подкисленному сѣрной кислотой, раствору хинина, спиртный растворъ іода, получаютъ кристаллики герапатита, переломляющія лучи свѣта.

Остатокъ хинина на часовомъ стеклышкѣ растворяютъ въ хлорной водѣ и прибавляютъ по каплѣ амміака, до интенсивнаго окрашиванія, послѣднее, по прибавленіи кислотъ, переходитъ въ фіолотовое, при дальнѣйшемъ прибавленіи, въ голубое окрашиваніе.

Отъ прибавленія амміака и красной и кровяной соли къ раствору хинина, въ хлорной водѣ получается кровавое окрашиваніе.

Такое же окрашиваніе получается, если къ смѣси хинина и бромовой водѣ прибавить синеродистую ртуть и углекислый кальцій.

Цинхонинъ $C_{19}H_{22}N_2O$.

Цинхонинъ кристаллизуется въ прозрачныхъ ромбическихъ призмахъ или бѣлыхъ иглахъ. Водный растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи вправо. Кристаллы цинхонина почти не разлагаясь возгоняются при $220^{\circ} C$.

Цинхонинъ легко растворяется въ спиртѣ, трудно въ эфирѣ; послѣднимъ свойствомъ пользуются при от-

дѣленіи цинхонина отъ другихъ хинныхъ алкалоидовъ. Въ водѣ цинхонинъ весьма мало растворяется, а изъ горячаго бензола онъ выдѣляется кристаллически. Съ кислотами цинхонинъ образуетъ кристаллическія соли, легко растворимыя въ водѣ и спиртѣ, но нерастворимыя въ эфирѣ.

Изъ воднаго раствора ѣдкія щелочи выдѣляютъ бѣлый порошокъ нерастворимый въ избыткѣ щелочей. Изъ общихъ реактивовъ на цинхонинъ болѣе чувствительные, фосфорлебденовая кислота, реактивъ Майера и растворъ іода съ іодистымъ калиемъ.

Цинхонинъ не даетъ реакціи съ хлорной водою, амміакомъ и красной кровяной солью .

Отъ амміака въ растворѣ цинкохина въ хлорной водѣ получается бѣлый осадокъ, нерастворимый въ избыткѣ амміака.

Если къ среднему раствору цинхонина прибавить красную кровяную соль, то получается хлопчатый осадокъ, который при нагрѣваніи растворяется, а при остываніи выдѣляется въ видѣ микроскопическихъ золоти-стыхъ чешуекъ, или игolocекъ.

Кокаинъ $C_{17}H_{21}NO_4$.

Этотъ алкалоидъ находится въ листьяхъ растенія *Erythroxylon coca*.

Кокаинъ кристаллизуется въ большихъ моноклиническихъ призмахъ; кристаллы безъ запаха и вкуса, плавятся при 98° ; кокаинъ легко растворяется въ спиртѣ и эфирѣ, трудно въ водѣ; растворы его вращаютъ плоскость поляризаціи влѣво. Хлористоводородный кокаинъ кристаллизуется въ видѣ табличекъ или призмъ, плавящихся при $181,5^{\circ}$, легко растворимыхъ въ водѣ, труднѣе въ абсолютномъ спиртѣ, ацетонѣ и хлороформѣ. Въ

эфиръ, бензолъ и въ петролевомъ эфирѣ онъ неразстворимъ.

При судебнохимическомъ изслѣдованіи кокаинъ получается выбалтываніемъ щелочныхъ растворовъ этиловымъ эфиромъ. Изъ реакцій характерны слѣдующія:

Настойка іода даетъ бурокрасный осадокъ.

Пикриновая кислота даетъ желтый осадокъ. Хлорное золото и хлорная платина даютъ кристаллическіе осадки.

Въ растворѣ кокаина, подкисленнаго соляной кислотой, 5% растворъ хромовой кислоты даетъ осадокъ въ видѣ желтыхъ кристалликовъ.

Если къ крѣпкому раствору кокаина прибавить 0,3% раствора марганцево-кислаго калия, то получается свѣтло-фіолетовый осадокъ, иногда въ видѣ кристалликовъ; но это вещество весьма непостоянное, скоро разлагается, выдѣляя перекись марганца.

Хлористое олово образуетъ бѣлый осадокъ, растворимый въ соляной кислотѣ.

Послѣ разбавленія водою растворъ кокаина, нагрѣтый съ крѣпкой сѣрной кислотой, выдѣляетъ кристаллическую бензойную кислоту.

Вератринъ $C_{32}H_{49}NO_9$.

Вератринъ находится въ сѣменахъ *Sabadilla officinarum*. Продажный вератринъ представляетъ собою смѣсь двухъ изомерныхъ алкалоидовъ, одинъ кристаллическій и почти неразстворимъ въ водѣ, а другой аморфный, растворяющійся въ водѣ. Чистый вератринъ бѣлый, микроскопическій кристаллическій порошокъ, безъ запаха, но вызываетъ сильное чиханіе. Кристаллики плаваютъ при 150—155°. Въ водѣ онъ растворяется весьма трудно, легко въ хлороформѣ и спиртѣ, труднѣе въ эфирѣ и бензолѣ.

Реактивъ Майера, растворъ танина, растворъ іода въ іодистомъ калии и фосфорномолембденовая кислота осаждаютъ вератринъ.

Крѣпкая сѣрная кислота даетъ растворъ сначала желтаго, а потомъ кровавокраснаго и наконецъ карминокраснаго цвѣта; если къ желтому раствору добавить немного бромовой воды, то тотчасъ получается пурпурокрасное окрашиваніе.

Кровавокрасное окрашиваніе производятъ также реактивъ Эрдмана и реактивъ Фрэде.

Вератринъ смѣшиваютъ на часовомъ стеклышкѣ съ сахаромъ (приблизительно 1 часть вератрина и 6 ч. сахара) съ небольшимъ количествомъ сѣрной кислоты; смѣсь окрашивается сначала въ желтоватый, а потомъ въ зеленый цвѣтъ, зеленое-же окрашиваніе переходитъ въ синее; если къ желтоватой смѣси прибавить немного воды, эта реакція произойдетъ быстро.

Послѣ выпариванія вератрина съ крѣпкой азотной кислотой, получается желтый остатокъ, который, будучи, смоченъ съ спиртовымъ ѣдкимъ калиемъ, даетъ краснофіолетовое окрашиваніе, переходящее въ красножелтое (реакція Vitali).

При нагрѣваніи вератрина съ крѣпкой соляной кислотой получается довольно постоянное вишневокрасное окрашиваніе.

При смѣшеніи вератрина съ крѣпкой сѣрной кислотой, содержащей водный растворъ фурфурола, получается сначала темнозеленое, потомъ синее, и, наконецъ, фіолетовое окрашиваніе.

Дельфенинъ $C_{22}H_{35}NO_6$.

Въ сѣмянахъ живокости (*Delphinium Staphisagriae*) находится смѣсь еще неизученныхъ алкалоидовъ: Дель-

фенинъ, дельфининъ, дельфиноидинъ и стафисагринъ. Продажный дельфинъ и представляетъ именно смѣсь названныхъ веществъ. Дельфенинъ и дельфиноидинъ растворимы въ эфирѣ, первый-кристаллическій, а второй аморфный. Продажный дельфенинъ мало растворимъ въ водѣ, но весьма легко въ эфирѣ, спиртѣ, хлороформѣ и бензолѣ; дельфенинъ изъ слабокислыхъ и нейтральныхъ растворовъ переходитъ въ бензолъ. Дельфенинъ горькаго вкуса. Продажный дельфенинъ плавится при 120° С, а чистый кристаллизуется въ ромбическихъ пластинкахъ при $191-192^{\circ}$. Чистый дельфенинъ не вращаетъ плоскости поляризаціи и не имѣетъ характерныхъ цвѣтовыхъ реакцій. Реакціи продажнаго дельфенина зависятъ отъ примѣси аморфнаго дельфиноидина. Такъ какъ алкалоиды живокости разлагаются отъ крѣпкихъ кислотъ и отъ щелочей, то Отто совѣтуетъ виннокислый растворъ, въ которомъ ихъ подозрѣваютъ, передъ взбалтываніемъ насытить углекислой содой.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ въ темнобурый цвѣтъ, постепенно переходящій въ краснобурый. Если къ этому раствору прибавить незначительное количество бромовой воды, получается фіолетовое окрашиваніе, переходящее въ кровавокрасное (см. дигиталинъ).

Реактивъ Фрэде растворяетъ въ темнобурый, скоро переходящій въ кровавокрасый, а потомъ въ грязнокрасный цвѣтъ.

Если къ смѣси сахара и дельфенина прибавить крѣпкую сѣрную кислоту, получается бурое, скоро зелѣнящее окрашиваніе.

Физостигминъ $C_{13}H_{21}N_3O_2$.

Физостигминъ находится въ смѣси съ другими алколоидами въ калабарскихъ бобахъ; въ чистомъ видѣ

представляет собою кристаллики безъ вкуса и цвѣта, плавящіеся при 105° ; физостигминъ трудно растворяется въ водѣ, легко въ спиртѣ, эфирѣ, и хлороформѣ.

Подъ вліяніемъ свѣта его кислые и щелочные раст-воры окрашиваются въ красный цвѣтъ; нагрѣваніе ускоряетъ это явленіе. Самой характерной реакціе физостигмина служитъ свойство его, сѣзуть зрачекъ. Изъ химическихъ реактивовъ болѣе характерны растворъ іодистаго калия и іодистаго висмута, растворъ іода въ іодистомъ калии и фосфоромолебденовая кислота. Бромовая вода даетъ желтый, а въ присутствіи крѣпкой сѣрной кислоты, краснобурый осадокъ.

При выпариваніи раствора физостигмина съ аммиакомъ, на водной банѣ получается синеокрашенный остатокъ, растворимый въ спиртѣ въ такой-же цвѣтъ. Послѣ прибавленія крѣпкой уксусной кислоты получается краснофіолетовое флюоресцирующее окрашиваніе.

Крѣпкая азотная кислота растворяетъ въ желтый цвѣтъ, а при нагрѣваніи въ оранжевый.

Реактивъ Фрэде растворяетъ въ зеленый цвѣтъ, который постепенно переходитъ въ синій.

Кодеинъ. $C_{17}H_{19}CH_3NO^3 + H_2O$.

Кодеинъ или монометиль-морфинъ кристаллизуется въ призмахъ или октаэдрахъ ромбической системы. Кристаллы расплавляются при 153° С. и вращаютъ въ растворѣ плоскость поляризаціи влѣво. Кодеинъ горькаго вкуса, весьма ядовитъ, трудно растворимъ въ водѣ, легко въ спиртѣ, амиловомъ спиртѣ, эфирѣ, бензолѣ и хлороформѣ. Щелочи выдѣляютъ изъ солей кодеинъ. Въ избыткѣ аммиака кодеинъ растворяется.

Растворъ іода въ іодистомъ калии, реактивъ Майера, растворъ іода въ іодистомъ висмутѣ, фосфоро-

вольфрамовая и фосформолебденовая кислота, осаждаютъ кодеинъ.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ безцвѣтно, но при нагрѣваніи растворъ окрашивается въ синій цвѣтъ. Если къ раствору послѣ охлажденія добавить каплю-азотной кислоты, онъ окрашивается въ красный цвѣтъ.

Растворъ полуторохлористаго желѣза окрашиваетъ холодный растворъ кодеина въ сѣрной кислотѣ въ голубой цвѣтъ.

Растворъ кодеина въ сѣрной кислотѣ окрашивается, отъ прибавленаго сахара въ красный цвѣтъ.

Реактивъ Фрэде растворяетъ кодеинъ въ желтоватый цвѣтъ, окрашивание переходитъ въ зеленое, и наконецъ, въ синее. Реакція ускоряется нагрѣваніемъ.

При нагрѣваніи безцвѣтнаго раствора кодеина въ реактивѣ Эрдмана получается синее окрашивание.

Крѣпкая азотная кислота растворяетъ кодеинъ въ бурый цвѣтъ.

Ванадіево-сѣрная кислота окрашиваетъ кодеинъ сначала въ зеленый, а потомъ въ голубой цвѣтъ.

Безцвѣтный растворъ кодеина въ хлорной водѣ окрашивается амміакомъ въ красный цвѣтъ.

Наркотинъ $C_{22}H_{23}NO^7$.

Наркотинъ кристаллизуется въ блестящихъ призмахъ, или въ иголочкахъ, соединенныхъ въ пучки. Онъ плавается при $170^{\circ} C$. и застываетъ, потомъ, въ кристаллическую массу. Наркотинъ нерастворимъ въ водѣ, трудно растворяется въ холодномъ эфирѣ, спиртѣ и амиловомъ спиртѣ, легко же растворяется въ бензолѣ, особенно легко въ хлороформѣ. Съ кислотами наркотинъ образуетъ непрочныя соли, трудно растворимыя въ

водѣ, легко въ спиртѣ и эфирѣ. Растворы солей имѣють кислую реакцію.

Фосформолебденовая кислота, реактивъ Майера и растворъ іодистаго калия съ іодистымъ висмутомъ даютъ въ водныхъ растворахъ осадки.

Щелочи какъ ѣдкій калий и натрій осаждаютъ наркотинъ въ видѣ бѣлаго порошка, нерастворимаго въ избыткѣ щелочей.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ наркотинъ, сначала безцвѣтно, затѣмъ при нѣкоторомъ стояніи растворъ окрашивается въ желтый, потомъ въ красноватый, а при болѣе продолжительномъ стояніи въ красный цвѣтъ.

Реактивъ Фрэде растворяетъ наркотинъ въ зеленый цвѣтъ; это окрашиваніе скоро переходитъ въ бурое и наконецъ въ красновато-желтое.

Реактивъ Эрдмана растворяетъ наркотинъ въ красный цвѣтъ.

При нагреваніи наркотинъ съ крѣпкой сѣрной кислотой, содержащей небольшое количество азотной кислоты, замѣчается оранжевое окрашиваніе, переходящее, при дальнѣйшемъ нагреваніи съ края, въ фіолетокрасное.

Тебаинъ $C_{18}H_{21}NO^3$.

Тебаинъ кристаллизуется въ квадратныхъ листочкахъ нерастворимыхъ въ водѣ, мало растворимыхъ въ хлороформѣ, амиловомъ спиртѣ и бензолѣ, легко въ этиловомъ спиртѣ и эфирѣ; съ кислотами онъ даетъ соли. Спиртннй растворъ тебаина имѣетъ щелочную реакцію. Изъ растворовъ солей ѣдкій калий и натрій осаждаютъ тебаинъ. Тебаинъ разлагается весьма скоро въ гнѣющихъ веществахъ. Минеральныя кислоты также дѣй-

ствують разлагающимъ образомъ на тебаинъ. Изъ общихъ реактивовъ осаждаютъ тебаинъ хлорная платина, хлорное золото, фосформолебденовая кислота, пикриновая кислота, раствора іода въ іодистомъ калии, и растворъ Майера.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ тебаинъ въ кровянокрасный, который медленно переходитъ въ желтокрасный цвѣтъ.

Реактивъ Фрэде растворяетъ тебаинъ въ такое-же окрашиваніе.

Крѣпкая азотная кислота растворяетъ въ желтый цвѣтъ.

Хлорное желѣзо не окрашиваетъ тебаинъ.

Реактивъ Эрдмана окрашиваетъ тебаинъ въ желтокрасный цвѣтъ.

Растворъ тебаина въ хлорной водѣ окрашивается амміакомъ въ коричне бурый цвѣтъ.

Папаверинъ $C_{20}H_{24}NO^4$.

Папаверинъ кристаллизуется изъ спирта или бензола въ видѣ иголочекъ или листочковъ, въ водѣ онъ почти нерастворимъ, трудно онъ растворяется въ холодномъ спиртѣ, эфирѣ и амиловомъ спиртѣ. Въ кипящемъ спиртѣ, бензолѣ и крѣпкой уксусной кислотѣ растворяется легко. Съ кислотами даетъ соли мало растворимыя въ водѣ. Изъ солей папаверинъ осаждается щелочами, и переходитъ, при взбалтываніи, въ эфиръ, или амиловый спиртъ.

Растворъ іодистаго калия съ іодистымъ кадміемъ даетъ бѣлый, блестящій осадокъ, кристаллики имѣють форму чешуекъ.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ папаверинъ безцвѣтно.

Реактивъ Фрэде въ краснофіолетовый, скоро переходящій въ голубой потомъ въ желтый цвѣтъ, а наконецъ, растворъ дѣлается безцвѣтнымъ.

Растворъ папаверина въ хлорной водѣ окрашивается амміакомъ, въ краснобурый, а потомъ желтобурый цвѣтъ.

Іодная вода растворяетъ папаверинъ въ тѣмнокрасный, который переходитъ въ кирпичнокрасный, и потомъ въ желто-красный цвѣтъ.

Эметинъ $C_{30}H_{10}N_2O^5$.

Корневище ипекакуаны содержитъ, приблизительно, до 1,5 % эметина. Продажной эметинъ представляетъ собою свѣтло желтый порошокъ, который выкристаллизовывается изъ спирта, при медленномъ испареніи въ видѣ иголочекъ или листочковъ. Эметинъ легко растворяется въ спиртѣ, эфирѣ и хлороформѣ, труднѣе въ петролейномъ эфирѣ и бензолѣ; вкусъ эметина горьковатый, царапающій, кристаллики отъ солнечнаго свѣта окрашиваются въ желтый цвѣтъ. Съ кислотами эметинъ образуетъ соли.

При судебно-химическомъ изслѣдованіи получается эметинъ (по способу Отто-Стасса) выбалтываніемъ щелочнаго раствора эфиромъ или хлороформомъ.

Соли и чистый эметинъ осаждаются растворомъ іода съ іодистымъ калиемъ, іодистаго висмута съ іодистымъ калиемъ и пикриновой кислотой, образуя съ названными реактивами соединенія.

Продажный эметинъ окрашивается отъ крѣпкой соляной кислоты въ шоколадный цвѣтъ, окрашивание переходитъ, сначала въ синее, а потомъ зеленое.

Чистый эметинъ растворяется въ крѣпкой сѣрной

кислотъ безцвѣтно, но продажный окрашивается въ бурозеленый цвѣтъ.

Реактивомъ Фрэде окрашивается въ красный, скоро бурбьющий цвѣтъ.

Реактивъ Эрдмана растворяетъ эметинъ въ зеленый, скоро желтбьющій цвѣтъ.

Аконитинъ $C_{33}H_{43}NO_{12}$.

Чистый аконитинъ кристаллизуется въ видѣ ромбическихъ или гексагональныхъ табличекъ. Спиртнйй растворъ аконитина вращаетъ плоскость поляризаціи вправо, а бромистая соль влево; аконитинъ очень ядовитъ и разшираетъ зрачекъ глаза, по нѣкоторымъ физиологическимъ и химическимъ свойствамъ можно полагать, что аконитинъ стоитъ въ близкой связи съ атропиномъ.

Продажный аконитинъ (нѣмецкій, французскій и англійскій) представляетъ собою аморфное горькое вещество съ основнымъ характеромъ, растворимъ въ водѣ, спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ и бензолѣ; водный растворъ восстанавливаетъ фелинговую жидкость и амміачный растворъ окиси серебра.

Всѣ три препарата осаждаются тѣми же общими реактивами. Реактивъ Майера фосфорвольфрамовой, фосформолибденовой и дубильной кислотами, растворомъ іодистаго кадмія въ іодистомъ калии, растворомъ іодистаго висмута въ іодистомъ калии.

Продажный французскій и нѣмецкій аконитинъ приготавливается изъ клубни. *Aconitum Napellus*, а англійскій чаще изъ клубни *Aconitum ferox*, первые два препарата отличаются отъ послѣдняго своими цвѣтными реакціями; чистый кристаллическій аконитинъ со всѣмъ не даетъ цвѣтнаго окрашивания, а только характерное для аконитина, іодистоводородную соль.

Цвѣтныя реакціи нѣмецкаго и Французскаго аконитина (Aconitin).

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ аконитинъ въ желтый цвѣтъ. Это окрашиваніе переходитъ постепенно въ красножелтое, краснобурое и фіолетовое, послѣднее исчезаетъ.

Послѣ выпариванія аконитина съ 2 смм. 20% фосфорной кислоты получается розовое окрашиваніе, переходящее въ фіолетовое.

Аконитинъ растворяютъ водою, подкисленной уксусной кислотой и прибавляютъ нѣсколько капель крѣпкаго раствора іодистаго калия, при чемъ получаютъ ромбическіе кристаллики характерные своими тупыми углами, кристаллики складываются очень часто крестообразно.

Англійскій аконитинъ — Pseudoaconitin не окрашивается ни отъ сѣрной и отъ фосфорной кислоты. Съ ванадіево сѣрной кислотой получается краснофіолетовое окрашиваніе.

Послѣ испаренія аконитина съ крѣпкой азотной кислотой получается желтый остатокъ, окрашивающійся спиртнымъ растворомъ іодкаго калия въ ярко красный цвѣтъ.

Іодисто водородная соль псевдаконитина кристаллизуется въ тонкихъ иголочкахъ.

Апоморфинъ $C_{17}H_{17}NO^2$.

Апоморфинъ получается при нагрѣваніи морфина или кодеина съ крѣпкой соляной кислотой, или при нагрѣваніи морфина съ крѣпкой сѣрной кислотой. Онъ имѣетъ основной характеръ и представляетъ собою бѣлую аморфную массу, трудно растворимую въ водѣ, легко въ спиртѣ, эфирѣ и хлороформѣ. На воздухѣ апоморфинъ зеленѣетъ, въ особенности въ водномъ растворѣ,

по всей вѣроятности, онъ окисляется. Продуктъ, полученный при стояннн апоморфина на воздухѣ, растворяется въ водѣ, спиртѣ въ зеленый, въ эфирѣ и бензолѣ въ пурпуровый, въ хлороформѣ въ фіолетовый цвѣтъ. Щелочи растворяютъ апоморфинъ въ пурпуровый, скоро чернѣющій, цвѣтъ. Известковая вода окрашивается отъ апоморфина въ зеленый, а потомъ черный цвѣтъ.

Изъ щелочныхъ растворовъ эфиръ и бензолъ не извлекаютъ апоморфинъ, для этого слѣдуетъ прибавить растворъ хлористаго аммонія, до появленія запаха амміака. Такой растворъ извлекаютъ эфиромъ или бензоломъ, полученные остатки, по испареннн эфирныхъ вытяжекъ, окрашены въ зеленый цвѣтъ.

Осадки получаемые при смѣшеннн съ общими реактивами различно окрашены.

Растворъ іода въ іодистомъ калии даетъ съ апоморфиномъ ярко красный осадокъ. Прикриновая кислота даетъ желтый, хлорное золото пурпуровый, а потомъ зеленожелтый осадки. Осадки, полученные отъ раствора іодистаго калия и сулемы, окрашены въ бѣлый цвѣтъ.

Безцвѣтный растворъ апоморфина въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, окрашивается отъ капли азотной кислоты, или отъ кристаллика селитры въ яркокрасный цвѣтъ.

Крѣпкая азотная кислота растворяетъ апоморфинъ въ фіолетовый цвѣтъ, окрашивание скоро переходитъ въ бурокрасное.

Реактивъ Фрэде растворяетъ въ зеленый цвѣтъ.

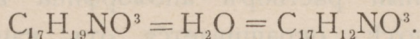
Полуторохлористое желѣзо окрашиваетъ апоморфинъ въ красный, переходящій въ зеленый и, наконецъ, черный цвѣтъ.

Если къ водному раствору апоморфина добавить спиртный растворъ іода, то получается яркозеленое окрашивание. Эфиръ при взбалтываннн съ этимъ растворомъ

окрашивается въ красный цвѣтъ, а водный растворъ остается окрашенъ въ зеленый цвѣтъ.

Морфій $C_{17}H_{19}NO^3 + H_2O$.

Морфій кристаллизуется или, въ клиноромбическихъ столбикахъ, или въ шелковистыхъ иглочкахъ. Онъ плавится, при 230^0 . Водный растворъ вращаетъ плоскость поляризаціи влѣво. Морфій имѣеть, основной и фенольный характеръ, онъ даетъ, растворяясь съ щелочами, соединенія. Такіе окислители, какъ красная кровяная соль, марганцевокислый калий, азотнистая кислота и т. д., окисляютъ морфій. Въ щелочныхъ растворахъ онъ окисляется уже, кислородомъ воздуха. При всѣхъ этихъ реакціяхъ образуется растворимое въ щелочахъ не ядовитое вещество оксидиморфинъ (оксиморфинъ, дегидроморфинъ). Подъ дѣйствіемъ кислотъ или щелочей при извѣстныхъ условіяхъ, отщепляется вода и полученный апоморфинъ, имѣеть совсѣмъ другія фізіологическія дѣйствія.



Морфій возстановляетъ серебряныя и золотыя соли. Онъ мало растворимъ въ водѣ немного болѣе въ холодномъ спиртѣ. Бензолъ и петролевый эфиръ нерастворяетъ кристаллическій морфинъ. Этиловый эфиръ и хлороформъ мало растворяютъ морфій. Лучшими растворителями являются горячій и холодный амиловый спиртъ, (послѣдній растворяетъ 0,3%) уксуснокислый амилъ и уксусный эфиръ. Изъ растворовъ солей амміакъ и углекислые щелочи выдѣляютъ сначала аморфный, скоро кристаллизующій, морфій. Бѣдкія щелочи также осаждаютъ морфій, но онъ растворяется въ избыткѣ щелочей, образуя соединенія изъ которыхъ онъ снова вы-

дѣляется хлористымъ аммоніемъ. Морфій растворяется также въ крѣпкомъ водномъ амміакѣ. Изъ водныхъ амміачныхъ растворовъ эфиръ, петролевый эфиръ и бензолъ не извлекаютъ морфій; извлекается онъ только хлороформомъ, уксунымъ эфиромъ, амиловымъ спиртомъ, или же уксунымъ амиломъ.

Реактивъ Майера, фосфорвольфрамовая кислота, растворъ іодъ въ іодистомъ калии, растворъ іодистаго висмута въ іодистомъ калии, даютъ съ растворомъ солей морфія, осадки. Хлорная платина осаждаетъ морфій, толко при стояніи.

Растворъ іодистаго кадмія и калия даютъ съ растворами солей морфія, бѣлый аморфный осадокъ, который скоро кристаллизуется въ шелковистые иглы.

Реактивъ Фрэде растворяетъ морфій въ фіолетовый цвѣтъ, который постепенно измѣняется въ синій, зеленый, желтый и наконецъ блѣднорозовый.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ морфій безцвѣтно, послѣ нагрѣванія до 100° С. растворъ окрашивается отъ разбавленной азотной кислоты, или отъ меньшаго кристаллика селитры, въ синефіолетовый цвѣтъ, окрашивание переходитъ скоро въ кроваво-красное.

Безцвѣтный растворъ морфія, въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, окрашивается тростниковымъ сахаромъ въ красный цвѣтъ. Окрашивание дѣлается еще сильнѣе отъ прибавленія капли бромовой воды.

Крѣпкая азотная кислота растворяетъ морфій въ красножелтый скорожелтѣющій цвѣтъ, который отъ хлористаго олова, или отъ безцвѣтнаго сѣрнистаго аммонія не переходитъ въ фіолетовый.

Реакція Pellagri: Послѣ выпарыванія морфія съ крѣпкой соляной кислотой и каплей крѣпкой сѣрной кислотой на водяной банѣ, получается красный

остатокъ, который послѣ усредненія съ двууглекислой содой окрашивается отъ настойки іода, въ зеленый цвѣтъ. Эфиръ изъ этой смѣси извлекаетъ красное красящее вещество.

Полуторохлористое желѣзо въ среднихъ растворахъ морфія даетъ темно голубое окрашиваніе. Растворы желѣза и морфія должны быть средними, иначе реакція не получается.

Іодная кислота возстановляется морфіемъ съ выдѣленіемъ іода.

При взбалтываніи раствора съ хлороформомъ, послѣдній окрашивается въ красный цвѣтъ.

Къ раствору морфія прибавляютъ амміакъ, до слабо щелочной реакціи, и нѣсколько капель растворъ сѣрнокислой мѣди въ амміакъ, пока смѣсь окрасится въ свѣтлоголубой цвѣтъ. Послѣ нагрѣванія, окрашиваніе переходитъ въ интенсивно синезеленое.

При смѣшеніи горячихъ растворовъ морфія (лучше укуснокислаго) и азотнокислаго серебра, выдѣляется металлическое серебро. Послѣ фильтраціи растворъ окрашивается отъ азотной кислоты въ кровавокрасный цвѣтъ.

Нарцеинъ $C_{23}H_{29}NO^9 + 2H_2O$.

Нарцеинъ находится въ опиѣ до 0,1 процента, онъ кристаллизуется въ тонкихъ продолговатыхъ шелковистыхъ иглахъ, которые при 145 С плавятся и застываютъ въ кристаллическую массу. Нарцеинъ растворяется легче въ водныхъ растворахъ щелочей, чѣмъ въ чистой водѣ. Эфиръ, петролевый эфиръ и бензолъ совсѣмъ не растворяютъ нарцеинъ и не извлекаютъ его, даже изъ ихъ щелочной среды. Въ спиртѣ, амиловомъ спиртѣ и хлороформѣ нарцеинъ при обыкновенной температурѣ растворяется весьма трудно. Изъ щелочныхъ, равно, какъ и изъ

кислыхъ растворовъ, нарцеинъ извлекается амиловымъ спиртомъ и хлороформомъ небольшими количествами.

Нарцеинъ, осаждаетъ въ іодистомъ калии растворъ іодистаго цинка, въ видѣ бѣлыхъ волосообразныхъ кристалловъ, которые при стояніи синѣютъ. Реактивъ Майера, растворъ іода въ іодистомъ калии, растворъ іодистаго висмута въ іодистомъ калии, фосфоровольфрамовая кислота, осаждаютъ нарцеинъ.

Крѣпкая сѣрная кислота растворяетъ нарцеинъ и даетъ бурое окришиваніе.

При выпариваніи нарцеина съ разбавленной сѣрной кислотой получается красное окрашиваніе, которое по остываніи окрашивается азотной кислотой и азотноваго-кислымъ натріемъ, въ фіолетовый цвѣтъ.

Реактивъ Фрэде растворяетъ нарцеинъ и даетъ буро-зеленое окрашиваніе, которое постепенно переходитъ въ зеленое, а наконецъ въ красное. При нагрѣваніи получается вишневокрасное. При большихъ количествахъ нарцеина замѣчается на краю стеклышка, синее окрашиваніе.

Азотная кислота растворяетъ нарцеинъ и даетъ желтую, скоро бурѣющую окраску.

Растворъ нарцеина въ хлорной водѣ окрашивается амміакомъ въ кроваво-красный цвѣтъ, который не исчезаетъ, ни отъ избытка амміака, ни отъ нагрѣванія; такое же окрашиваніе получается и отъ танина.

Іодная вода окрашиваетъ нарцеинъ въ синій цвѣтъ, морфій вредитъ этой реакціи.

Кураринъ.

Курараре смотря по своему происхожденію имѣеть различное дѣйствіе на животный организмъ. Химическая формула курарина точно еще не установлена

$C_{10}H_{15}N$ и $C_{18}H_{35}O$). Кромѣ курарина въ нѣкоторыхъ сортахъ кураре находится еще и ядовитый куринъ. Кураринъ образуетъ четырехъ угольные, расплывающіе на воздухѣ, безцвѣтные призмы. Легко растворимъ въ водѣ не растворимъ въ чистомъ эфирѣ и бензолѣ, мало растворимъ въ хлороформѣ и амиловомъ спиртѣ. Съ кислотами кураринъ даетъ кристаллическія соли изъ которыхъ кровавокислая соль трудно растворяется въ водѣ. Карболовая кислота растворяетъ кураринъ. Эфиръ, петролевый эфиръ, бензолъ, хлороформъ, амиловой спиртъ не извлекаютъ курарина, ни изъ кислаго, ни изъ щелочнаго воднаго раствора. Потому для его полученія поступаютъ такъ: Слабокислый водный или спиртный растворъ сгущаютъ на водяной банѣ; къ густой жидкости прибавляютъ амміакъ, до щелочной реакціи, чистый песокъ или толченое стекло. Смѣсь выпариваютъ до суха, сухую массу толкутъ и извлекаютъ въ аппаратѣ Сокслета крѣпкимъ спиртномъ. Спиртный экстрактъ выпариваютъ и извлекаютъ холодной водою. Водную вытяжку фильтруютъ выпариваютъ, и обрабатываютъ снова спиртомъ, эту операцію повторяютъ нѣсколько разъ, пока не получается достаточно чистый кураринъ.

Для очистки слѣдуетъ полученный кураринъ обработать хлороформомъ. Хлороформовыя вытяжки выпариваютъ, первыя вытяжки не такъ чисты, какъ послѣднія. Изъ общихъ реактивовъ самый чувствительный хлорная платина.

Крѣпкая сѣрная кислота даетъ съ курариномъ слабофіолетовое окрашиваніе, которое постепенно переходитъ въ грязнокрасное. Эти реакція лучше удаются при выпариваніи раствора курарина въ слабой сѣрной кислотѣ.

Двухъромокислый калий даетъ съ растворомъ курарина, въ крѣпкой сѣрной кислотѣ, интенсивно синія полосы.

Реактивъ Фрэде даетъ фіолетовое окрашиваніе.

Реактивъ Эрдмана окрашиваетъ сначала въ буро-фіолетовый, а потомъ въ фіолетовый цвѣтъ.

Крѣпкая азотная кислота даетъ пурпурокрасное окрашиваніе.

Опій.

Опій сухой сокъ незрѣлыхъ коробокъ мака, *Paraver somniferum*. Алкалоиды, *Morphin*, *Narcotin*, *Codein*, *Narcein*, *Paraverin*, *Thebain* и пр. находятся въ соединеніи, или съ сѣрной или меконовой кислотой. При отравленіи опіемъ, или отваромъ маковыхъ головокъ замѣчаются тѣ же самыя явленія, какія при отравленіи морфіемъ.

При изслѣдованіи веществъ въ которомъ подозрѣваютъ опій, слѣдуетъ обратить вниманіе, помимо алкалоидовъ морфія, наркотина, кодеина и т. д. еще на характерныя опію, меконинъ и меконовую кислоту.

Открытіе меконовой кислоты по Отто.

Испытуемое вещество извлекаютъ водою, подкисленной соляной кислотой, до слабокислой реакціи и выпариваютъ на водяной банѣ, остатокъ опять извлекаютъ водою фильтруютъ и кипятатъ съ избыткомъ жженной магнезии. Къ горячо отфильтрованной жидкости приливаютъ нѣсколько капель соляной кислоты и полуторохлористаго желѣза. Если въ жидкости находилась меконовая кислота, она окрасится въ ярко красный цвѣтъ не исчезающій даже при кипяченіи съ соляной кислотой. Отъ хлористаго олова окрашиваніе блѣднѣетъ, отъ азотистаго калия или натрія снова появляется.

Меконовая кислота и ея соли трудно растворимы въ холодной, легко, въ кипящей водѣ.

Открытие опиума по Hilger и Küster.

Испытуемое вещество извлекают несколько раз водою, подкисленной виннокаменной кислотой. Соединенные фильтраты выпаривают до густоты экстракта, смѣшивают приблизительно съ 25,0 гр. жженого гипса, и выпаривают, до суха на водяной банѣ. Растертую въ порошокъ массу извлекают эфиромъ въ Соклетовскомъ приборѣ.

Въ полученномъ, остаткѣ послѣ испаренія эфира, можно открыть наркотинъ.

Къ извлеченной эфиромъ кислой массѣ прибавляют крѣпкій растворъ углекислой соды, до сильно щелочной реакціи, выпаривают на водяной банѣ до суха и извлекают снова эфиромъ въ Соклетовскомъ приборѣ. Эфирная вытяжка содержитъ часть морфія, наркотина и кодеина. Остатокъ послѣ испаренія эфирной вытяжки растворяютъ въ водѣ подкисленной соляной кислотой и извлекаютъ хлороформомъ. Въ хлороформъ переходитъ весь наркотинъ. Водную кислую жидкость дѣлаютъ щелочной и извлекаютъ эфиромъ. Въ эфиръ переходитъ кодеинъ.

Щелочный остатокъ гипса извлекаютъ теплымъ амиловымъ спиртомъ, или подкисляютъ и извлекаютъ спиртомъ. Остатки послѣ испаренія амиловаго или этиловаго спирта испытываютъ на морфій.

Исследование опиума по Драгендорфу.

Вещество обрабатывается какъ при исследованіи алкалоидовъ по методу Драгендорфа.

Кислую жидкость извлекаютъ два раза бензоломъ, послѣ испаренія бензола остается кристаллическій меконинъ. Меконинъ растворяется сѣрной кислотой въ зеленый цвѣтъ. Окрашиваніе послѣ 24 часовъ дѣлается краснымъ, при нагреваніи зеленой или красной жидкости

цвѣтъ переходитъ въ ярко-красный, синій, фіолетовый и наконецъ красный.

Водную кислую жидкость отдѣленную отъ бензола, извлекаютъ амиловымъ спиртомъ, остатокъ послѣ испаренія спирта, изслѣдуютъ на меконовою кислоту.

Кислую жидкость выбалтываютъ для очищенія отъ амиловаго спирта, петролевымъ эфиромъ.

Послѣ отдѣленія отъ петролеваго эфира, кислую жидкость дѣлаютъ съ амміакомъ щелочной, и выбалтываютъ опять бензоломъ, въ который переходитъ кодеинъ, наркотинъ и тебаинъ.

Амміачную жидкость обрабатываютъ хлороформомъ, въ послѣдній переходитъ морфій и нарцеинъ.

Оставшіе въ водной амміачной жидкости морфій и нарцеинъ можно извлечь амиловымъ спиртомъ.

Спорыня.

Судебнохимическое открытіе при отравленіи съ спорыней весьма трудно и потому, лучше всего выдѣлать подозрительное вещество механически изъ рвотнаго и содержимаго желудка и опредѣлить тождественность съ спорынею. Химическое открытіе спорыни основывается на открытіи красящаго вещества спорыни склереритринъ.

Schär совѣтуетъ, для опредѣленія спорыни обработать отдѣленное подозрительное вещество съ крѣпкимъ растворомъ хлоралгидрата, нѣсколько минутъ при 30° С. Жидкость отфильтровываютъ отъ осадка. Если вещество было спорыня, она окрашена въ красный цвѣтъ и оставляетъ послѣ испаренія на чистой фильтровальной бумагѣ свѣтлокрасное по краямъ бурое пятно. При смоченіи такой бумажки со спиртнымъ растворомъ амміака, первая окрашивается въ грязно-фіолетовый цвѣтъ.

Гофманъ для опредѣленія спорыни въ мукѣ выра-

боталь слѣдующій методъ: 10 грм. муки смѣшиваютъ съ 20 грм. эфира и 10 каплями разбавленной сѣрной кислоты. Послѣ 6-ти часовъ отфильтровываютъ эфиръ и промываютъ небольшимъ количествомъ эфира, чтобы получились обратно 20 гр. эфира. Эфиръ взбалтываютъ 10-ью или 15-ю каплями насыщеннаго раствора двууглекислаго натра. Если мука содержала спорыни эфиръ окрашивается въ фіолетовой цвѣтъ.

Для открытія спорыни въ хлѣбѣ пользуются видоизмененнымъ способомъ Гофмана.

30 грм. размельченнаго хлѣба обрабатываютъ теплымъ спиртомъ, подкисленнымъ сѣрной кислотой. Вытяжку фильтруютъ, выпариваютъ на водяной банѣ и извлекаютъ 10 сст. эфира. Присутствіе красящаго вещества доказывается крѣпкимъ растворомъ соды, выше изложеннымъ способомъ.

Птомаины.

При гніеніи животныхъ бѣлковъ образуются дѣйствіемъ организованныхъ и неорганизованныхъ ферментовъ вещества алкалоиднаго характера. (Нейринъ, кадаверинъ, гуанинъ, аденинъ и т. п.) Они подобно алкалоидамъ имѣютъ основной характеръ, даютъ съ кислотами соли, осаждаются общими реактивами. Нѣкоторые изъ нихъ кромѣ того даютъ съ частными реактивами алкалоидовъ цвѣтныя реакціи и весьма ядовиты. Химическое ислѣдованіе болѣе изученныхъ птомаиновъ показало, что они не производные пиридина и хинолина, слѣдовательно названіе „трупные-алкалоиды“ неправильно. Птомаины растворяются въ спиртѣ, эфирѣ, хлороформѣ, бензолѣ и весьма большихъ количествахъ въ амиловомъ спиртѣ. Чистые птомаины растворяются

труднѣе въ названныхъ растворителяхъ, чѣмъ нечистые. Кромѣ того даютъ нечистые птомаины болѣе интенсивныя цвѣтныя реакціи чѣмъ чистые. Многіе птомаины имѣющіе съ извѣстными алкалоидами нѣкоторыя общія цвѣтныя реакціи не обладаютъ тѣми-же фізіологическими свойствами этихъ алкалоидовъ.

Смотря по реакціямъ, которыя птомаины имѣютъ общими съ алкалоидами, различаются: трупный морфій, коининъ, никотинъ, кольхицинъ, стрихнинъ, дельфининъ и т. д.

Діализъ.

Всѣ тѣла обладающія свойствомъ кристаллизоваться — кристаллоиды — способны въ растворахъ проходить — дифундировать — чрезъ животную перепонку или чрезъ пергаментную бумагу. Тѣла не кристаллизующіяся — коллоиды — проходятъ весьма медленно.

Приборъ служащій для діализаціи состоитъ изъ цилиндрической стеклянки безъ дна, и изъ соответствующаго стакана или чашки. Широкое отверстіе цилиндра покрываютъ хорошей пергаментной бумагой и обвязываютъ чистымъ шнуркомъ. Измельченныя вещества подкисляютъ разбавленной азотной кислотой, разбавляютъ, если нужно водою и вставляютъ въ стаканъ, въ послѣдній вливаютъ столько дистиллированной воды, чтобы уровень жидкостей въ обоихъ сосудахъ была бы одинаковая. Послѣ 12 часовъ жидкость изъ стакана выливаютъ прибавляютъ новое количество воды, даютъ стоять 12 ч. и повторяютъ эту операцію нѣсколько разъ. Полученныя жидкости сливаютъ вмѣстѣ, выпариваютъ на водяной бани, до одной трети и испытываютъ обычнымъ образомъ на металлы, общими реактивами на алкалоиды, на щавелевую, пикриновую и меконую кислоты. Для болѣе удобнаго открытія названныхъ кислотъ сперва

удаляютъ соотвѣтствующими реактивами металлы, если таковыя имѣются въ объектѣ изслѣдованія.

Щавелевая кислота $\text{COOH} - \text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Щавелевая кислота въ чистомъ видѣ представляетъ бѣлые моноклиническіе кристаллы. При 100°C . она плавится выдѣляя воду, при болѣе высокой температурѣ возгоняется съ разложеніемъ, выдѣляя ѣдкіе пары, а при сильномъ нагрѣваніи она распадается на окись углерода, углекислоту, мураввиную кислоту и воду. Щавелевая кислота растворяется въ 10 ч. холодной воды и $2\frac{1}{2}$ ч. крѣпкаго спирта. На послѣднее свойство кислоты основывается ея открытіе. Испытуемое вещество измельчаютъ, если нужно и высушиваютъ на водяной банѣ. Сухой остатокъ извлекаютъ нѣсколько разъ, нагрѣвая на водяной банѣ крѣпкимъ спиртомъ къ которому прибавлено нѣсколько капель соляной кислоты. Охлажденные вытяжки фильтруютъ чрезъ маленькій фильтръ выпариваютъ до удаленія спирта, растворяютъ въ водѣ и изслѣдуютъ на щавелевую кислоту.

Водный растворъ нейтрализуютъ амміакомъ и прибавляютъ растворъ хлористаго кальція, при чемъ получается бѣлый, мелкій кристаллическій осадокъ щавелевокислаго кальція нерастворимаго въ уксусной, легко растворимаго въ азотной и соляной кислотахъ.

Щавелевокислый кальцій при кипяченіи съ растворомъ соды разлагается на углекислый кальцій и щавелевокислый натрій, послѣ отфильтровыванія въ фильтрѣ съ хлористымъ кальціемъ получается опять осадокъ щавелевокислаго кальція нерастворимаго въ уксусной, растворимаго въ азотной и соляной кислотахъ.

Изъ раствора щавелевокислаго кальція въ соляной кислотѣ растворомъ уксуснокислаго натрія получается

опять осадокъ щавелевокислаго кальція; нагрѣваніе ускоряетъ реакцію.

Щавелевую кислоту можно также и открыть въ діализѣ.

Пикриновая кислота $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Пикриновая кислота (тринитрофеноль) получается при нитрированіи фенола, также при окисленіи тринитро-бензола желѣзносинеродистымъ калиемъ; кромѣ того она образуется при дѣйствіи крѣпкой азотной кислоты на разнообразнѣйшія органическія вещества: шелкъ, кожу, шерсть, смолы, анилинъ и. т. д. Пикриновая кислота кристаллизуется въ видѣ желтыхъ призмъ или листочковъ, интенсивно горькаго вкуса. Въ холодной водѣ она трудно растворима, въ горячей водѣ, въ крѣпкомъ спиртѣ, эфирѣ легко растворяется, трудно въ бензолѣ и хлороформѣ.

Пикриновая кислота плавится при $122,5^{\circ}$; при осторожномъ нагрѣваніи она возгоняется, не разлагаясь; при быстромъ нагрѣваніи она взрываетъ. Сама кислота, какъ и ея соли, отъ удара и отъ сильнаго нагрѣванія взрываютъ.

Калиева соль пикриновой кислоты трудно растворима въ водѣ.

При выбалтываніи эфиромъ кислыхъ растворовъ и выпариваніи вытяжекъ получается на часовыхъ стеклышкахъ кристаллическій остатокъ.

Въ амміачномъ растворѣ мѣдной соли, растворъ пикриновой кислоты образуетъ зеленый осадокъ, который получается и въ весьма слабыхъ растворахъ.

Если къ раствору винограднаго сахара прибавить сначала ѣдкій натръ и нагрѣвать приблизительно, до 90° , а потомъ растворъ пикриновой кислоты, полу-

чается кровянокрасная жидкость. Такое-же окрашивание получается и съ щелочнымъ растворомъ хлористаго олова (SnCl_2).

Подобную реакцію можно получить и такимъ образомъ.

Къ раствору желѣзистосинеродистаго калия прибавляютъ растворъ пикриновой кислоты и нагрѣваютъ; при этомъ выдѣляется пикриновокислый калий; къ смѣси прибавляютъ амміакъ, до растворенія осадка и нагрѣваютъ; жидкость окрашивается въ краснобурый цвѣтъ.

При нагрѣваніи пикриновой кислоты съ крѣпкимъ растворомъ синеродистаго калия, получается интенсивно красное окрашивание, въ зависимости отъ изопурпурокислаго калия.

Спиртовый растворъ пикриновой кислоты окрашиваетъ шелковыя или шерстяныя нити въ желтый цвѣтъ, но не бумазейныя. Нити должны лежать приблизительно сутки или болѣе, смотря по крѣпости раствора.

Окись углерода. CO .

Гемоглобинъ (красящее вещество) соединяясь съ кислородомъ воздуха, образуетъ оксигемоглобинъ. Оксигемоглобинъ окрашиваетъ кровь въ красный, характерный цвѣтъ. Окись углерода, вытѣсня изъ оксигемоглобина кислородъ и становясь на мѣстѣ его, образуетъ новое соединеніе, отличающееся отъ оксигемоглобина нѣкоторыми физическими и химическими свойствами. Оксигемоглобинъ въ спектроскопѣ показываетъ двѣ характерныя, рѣзко очерченныя полосы поглощенія у D и E, Фрауенгоферской линіи.

Спекторъ окиси углерода въ соединеніи съ гемоглобиномъ обладаетъ, почти тѣми-же полосами поглощенія, какими оксигемоглобинъ, съ тою разницею, что

первая полоса нѣсколько шире, причемъ обѣ линіи не отличаются рѣзкимъ очертаніемъ.

Выбалтывая растворъ нормальной крови съ безцвѣтнымъ сѣрнистымъ аммоніемъ, замѣчаемъ возстановленіе оксигемоглобина въ гемоглобинъ, причемъ вмѣсто двухъ только одну широкую полосу.

Взбалтывая же крововозстановляющими средствами; какъ напр., сѣристымъ аммоніемъ, мы замѣчаемъ измѣненіе полосъ спектра. Нагрѣвая кровь, содержащую окись углерода, въ колбѣ съ газоотводной трубкой, пропускаютъ выдѣливающуюся окись углерода чрезъ растворъ укуснаго свинца (для поглощенія сѣристаго водорода) затѣмъ, чрезъ водный растворъ хлористаго палладія.

Если въ крови находилась окись углерода, то изъ раствора палладія выдѣляется черный металлъ.

Кровь, содержащая окись углерода, при нагрѣваніи съ растворомъ ѣдкаго натра (удѣльнаго вѣса 1,115), окрашивается въ красный цвѣтъ, чистая кровь въ темнобурый.

Растворъ іодистаго кадмія въ іодистомъ калии.

Опредѣленное количество іодистаго кадмія растворяютъ въ насыщенномъ растворѣ іодистаго калия. Къ раствору прибавляютъ такое количество іодистаго калия, сколько необходимо было для полученія раствора іодистаго кадмія.

Реактивъ Майера.

Растворъ 13,53 гр. сулемы и 49,67 гр. іодистаго калия смѣшиваютъ и разбавляютъ водою.

Фосфоръ вольфрамовая кислота.

10 гр. вольфрамоваго натра и 8 гр. фосфорнокислаго натра растворяютъ въ 50 см. воды, подкисленной азотной кислотой.

Фосформолибденовая кислота.

Растворъ фосфорнокислаго натра подкисляютъ азотной кислотой и прибавляютъ растворъ молибденокислаго аммонія, къ которому прибавлена азотная кислота. Желтый осадокъ промываютъ водою и растворяютъ въ небольшомъ количествѣ соды. Растворъ выпариваютъ до суха и прокаливаютъ до полного удаленія амміака. Остатокъ растворяютъ въ 10 частяхъ воды и прибавляютъ азотную кислоту, до растворенія образовавшагося осадка.

Растворъ хлориновой извести.

1 часть хлориновой извести растворяютъ съ 9 частями перегнанной воды, даютъ осадиться и фильтруютъ.

Ванадіевосѣрная кислота.

1 ч. ванадіевокислаго аммонія растворяютъ 200 частями крѣпкой сѣрной кислотой.

Реактивъ Фрэде.

0,1 г. молибденокислаго натра растворяютъ въ 10 см. крѣпкой сѣрной кислоты.

Реактивъ Эрдмана,

Шесть капель крѣпкой сѣрной кислоты смѣшиваютъ съ 100 см. дистиллированной воды. Десять капель этой смѣси смѣшиваютъ съ 20 граммами крѣпкой сѣрной кислоты.

Описъ углевода.

1) привозят изъ земли воздухъ въ соединенномъ
вещи съ бумажною пропитанною растворомъ
серебрянаго аммиака, при этомъ вводятъ
сильнейшее лекарство аммиакъ въ растворъ
погребенный бумагами.

2) Подвергаютъ кровь дробн. воздуха
и помощью спиритической пропитки
двухъ наблюдений

три крови сод. ок. углерода полевыхъ
земляхъ лучше другъ и другу.

Комплексъ средствъ описъ углевод.

(по Fodor's)

Отношение кат. воздуха привозятъ въ
соединенномъ съ ~~возд~~ кровью при помощи
описъ углер., газомъ и при этомъ освобожд.
о. у. привозятъ катъ хлоридомъ аммиака
когда увеличивъ в вѣсн.

