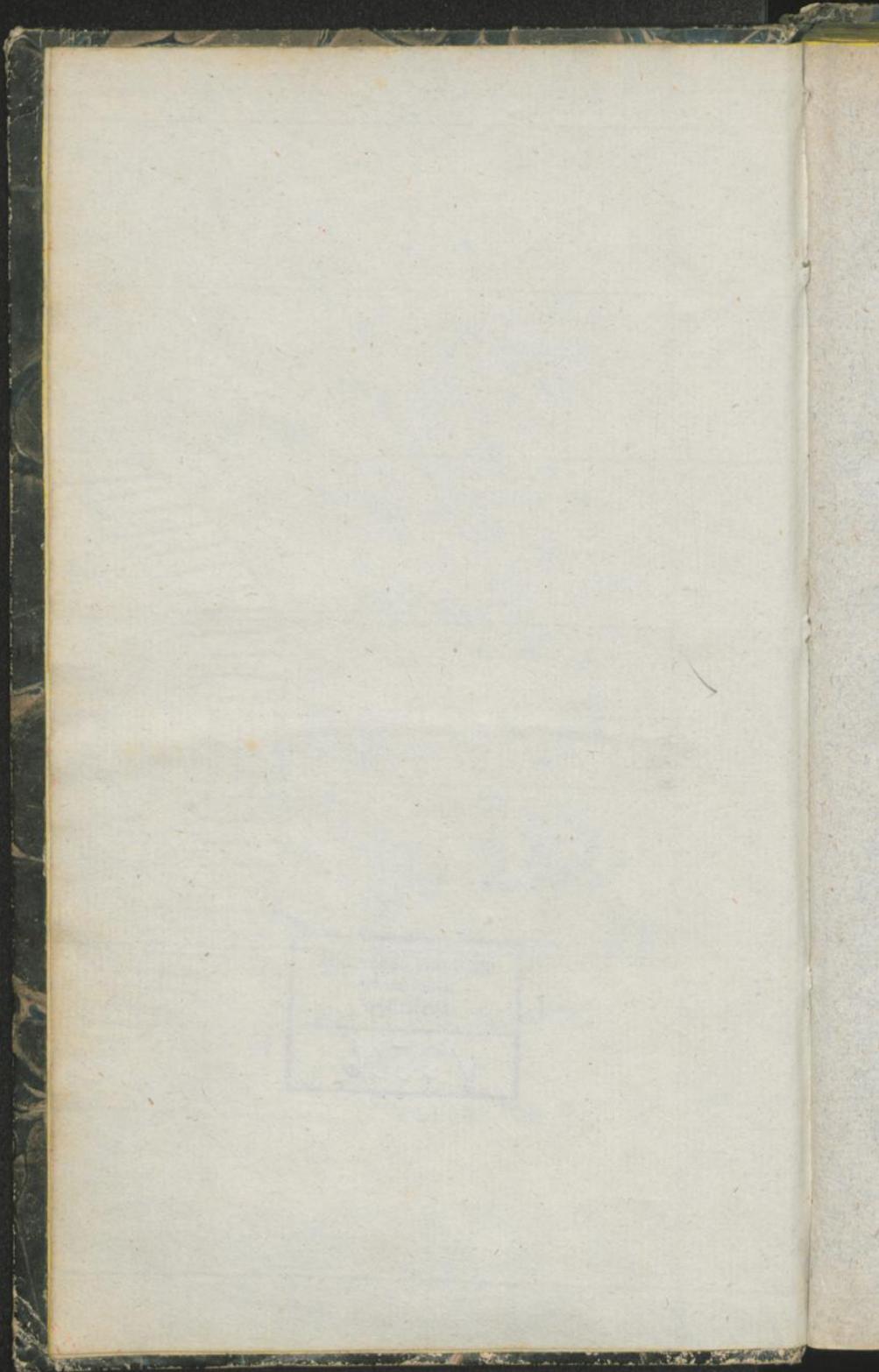


Dv 2363 / 1

UuLB Düsseldorf

+4166 304 01

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
- Medizinische Abt. -
DUSSELDORF
V 2506



U e b e r s i c h t
d e r
wichtigsten Erfahrungen
i m
F e l d e d e r T o x i c o l o g i e

besonders der chemisch-gerichtlichen Untersuchungen
durch eine große Reihe eigener Beobachtungen, über den
Einfluß vegetabilischer und thierischer Substanzen auf
metallische Gifte, bereichert.

H e r a u s g e g e b e n

v o n

Dr. E r n s t W i t t i n g,

Apotheker in Hörter, Mit-Director des norddeutschen Apotheker-Vereins, der
pharmaceutischen Gesellschaft zu St. Petersburg, wie auch der Societät
für medicinische Chemie in Paris, und mehrerer andern natur-
wissenschaftlichen Vereine Correspondenten und Ehrenmitgließe.

M i t e i n e m W o r w o r t

v o n

Dr. F r i e d r i c h S t r o m e y e r,

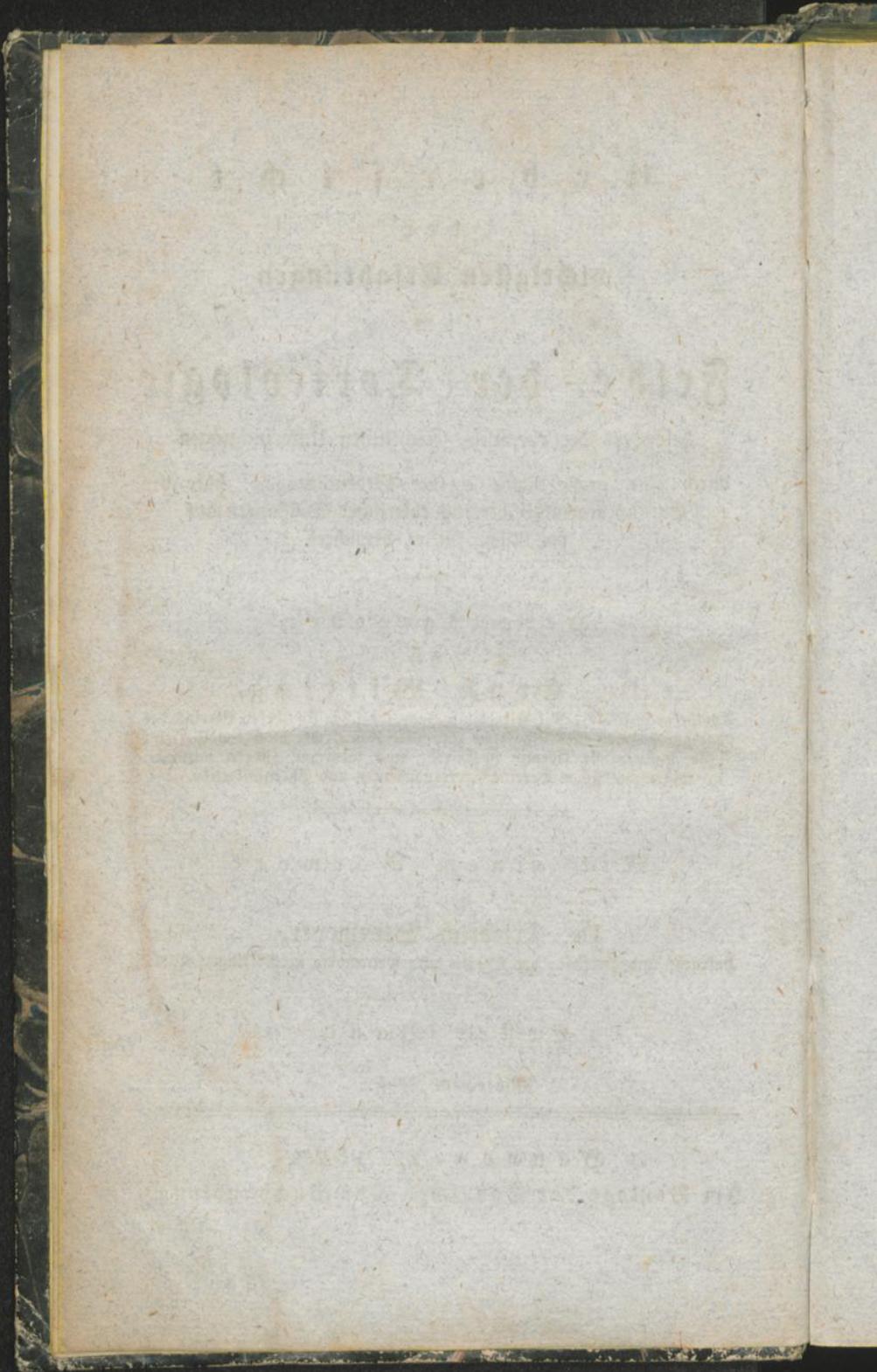
Hofrath und Professor der Chemie und Pharmacie in Göttingen 2c. 2c.

E r s t e r B a n d.

Mit einem Kupfer.

H a n n o v e r, 1827.

Im Verlage der Hahn'schen Hof-Buchhandlung.



V o r w o r t.

Das vortreffliche Werk von Orfila über Toxicologie hat aufs Neue die Aufmerksamkeit der Naturforscher für diesen Gegenstand geweckt, und besonders die Chemiker aufgemuntert, neue Untersuchungen über die Ausmittelung der Gifte, in Fällen einer dadurch verursachten Vergiftung, anzustellen. — Da dieser Theil der analytischen Chemie, ungeachtet seiner großen Wichtigkeit für gerichtliche Medicin, bisher noch wenig bearbeitet ist, so ist es daher um so erfreulicher, daß jetzt mehrere sehr geachtete Chemiker sich mit demselben beschäftigen. — Die Schwierigkeiten, welche indessen mit Untersuchungen dieser Art verknüpft sind, und die mannichfaltigen Täuschungen, welche dabei vorkommen können, machen es aber auch durchaus nothwendig, daß die zur Auffindung von Giften ausgemittelten und in Vorschlag gebrachten

Methoden wiederholt auf das sorgfältigste und unter abgeänderten Umständen geprüft werden, da bei der Anwendung derselben in gerichtlichen Fällen gar zu viel von der Zuverlässigkeit derselben abhängt, und sie in dieser Beziehung ohne allen Werth sind, wenn dadurch nicht mit völliger chemischer Evidenz die Gegenwart oder Abwesenheit eines Gifts erwiesen werden kann. Dieses läßt sich aber nur durch die vereinten Bemühungen Mehrerer erreichen; daher auch ein jeder Beitrag zur Erreichung dieser wichtigen Lehre sehr dankenswerth ist, sobald er nicht bloß Zusammenstellungen der schon bekannten enthält.

Hierauf vertrauend, hofft auch der Verfasser des vorliegenden Werks, der bereits als ein in diesen Untersuchungen gewandter Chemiker bekannt ist, keiner Entschuldigung zu bedürfen, daß er die Schriften über Toxicologie mit einer neuen vermehrt hat.

Göttingen im Merz 1826.

Fr. Stromeyer.

V o r r e d e.

Bei Erblickung dieses Werks möchte vielleicht ein großer Theil des ärztlichen und pharmaceutischen Publicums mir den Vorwurf machen wollen, daß bereits einige anerkannt gediegene Schriften über Toxicologie vorhanden sind und letztere umfassend abgehandelt seyn dürfte. Dieser möglichen Rüge will ich nur mit den Worten begegnen, daß ich allerdings glaube, in medicinischer Hinsicht sey die Sache genugsam verhandelt, und man habe gediegene Schriften darüber, jedoch könne dieses nicht so in chemischer Beziehung der Fall seyn, weil hier stets noch mehreres zu erörtern übrig bleibt, dieserhalb wählte ich auch den Titel „Uebersicht der neuesten und wichtigsten chemischen Erfahrungen im Felde der Toxicologie.“ Der Inhalt dieses Werkes wird mich rechtfertigen.

Das treffliche, jüngst erschienene Werk des achtungswürdigen Buchner, verdient mit Recht die theilnehmende Aufmerksamkeit, welche man demselben schenkte; es handelt die Giftkunde wahrhaft klassisch ab, und wird den Pharmaceuten in mehrfacher Beziehung von höherm Nutzen seyn, als die Werke Orfilas, Henkes, Kemers, Mehgers, Rosses, Smelins u. s. w.; ich habe es daher mit zu dieser Ausarbeitung benutzt, und Manches daraus in gedrängter Kürze angeführt. Das Einzige, was daran noch zu erinnern seyn dürfte, ist, daß Buchner bei den Giften des unorganischen Reichs noch mehrfache Verbindungen hätte anführen können, die in den neuern Zeiten bekannt wurden. Ich habe diesen Mangel möglichst zu ergänzen gestrebt, und dieserhalb mit den bereits erschienenen Beobachtungen die zahlreichen eigenen aufgeführt, und hier war in der That noch Manches auszuforschen, wohin ich z. B. nur den Einfluß gewisser animalischer und vegetabilischer Substanzen auf die Gifte des Mineralreiches rechnen will; übrigens ist das Wichtigste der bisherigen Untersuchungen kurz mit bemerkt. In diesem Bande werde ich vorzüglich

die anorganischen Gifte abhandeln, und in einem zweiten die des organischen Reiches nachfolgen lassen, wobei zu bemerken ist, daß ich nicht auf das Therapeutische, sondern nur auf das Chemische Rücksicht nehme, und zwar deshalb, weil über die Wirkung der Gifte auf den thierischen Organismus es nicht an gebiegenen Werken fehlt, deren Inhalt die Resultate eigener Nachforschungen ausmachen, wie z. B. Orfila's Handbuch. Daß ich hin und wieder neue Verbindungen aufgenommen habe, wird jeder billigen, weil diese zum Theil noch wenig bekannt sind, wie z. B. die silberknallsauren Salze, und ich mich mit deren Darstellung lange beschäftigte. Mit Recht können wir jene den corrosiven Silbersalzen anreihen. Ihre so eigenthümliche Beschaffenheit wird den Pharmaceuten interessant seyn. Nur die vornehmsten Verbindungen habe ich hier beschrieben, da in der That das Feld derselben zu groß für dessen Raum ist. Auch werden meine Versuche über die oxidirte Fettsäure und ihre metallischen Salze hoffentlich ebenfalls angenehm kommen.

Außer gedachter Reihe von Schriften gerichtlich-medicinischen wie auch chemischen Inhalts (in so weit sie

die besondern Prüfungsmittel zur Erforschung der giftigen Substanzen anführen) benutzte ich auch die gediegenen pharmaceutisch-chemischen Zeitschriften, welche uns nicht selten in Auszügen mit Gegenständen der Giftkunde bekannt machen; wozu namentlich die von mannichfaltigem Interesse seyenden „Notizen aus dem Gebiete der Natur- und Heilkunde von Froiep“ u. s. w. gehören.

In der Hoffnung, daß der gerichtliche Arzt und der Pharmaceut meiner Ausarbeitung einigen Beifall nicht versagen, und meine gute Absicht erkennen werden, erwarte ich geneigte Nachsicht, und Belehrung, wo ich fehlte.

W i t t i n g.

Einleitung.

§. 1.

Mit dem Namen der Giftkunde, Toxicologie (von *Toξικον* und *λογος*) bezeichnen wir die Lehre derjenigen Körper, welche, bei besonderen Gaben genossen, auf den thierischen Organismus verderbliche Eigenschaften äußern.

§. 2.

Daß übrigens der Name Gift, welchen man jenen Substanzen beilegt, auch von einer irrigen Seite genommen ist, geht hinlänglich aus dem Umstande hervor, wie so manches derselben als Heilmittel im Arzneischatze erscheint. Bloß die Gabe bestimmt hier die äußerste Grenze, und man pflegt daher schon des Wortes „Gift“ sich zu bedienen, wenn eine Substanz in geringer Menge, entweder äußerlich oder innerlich mit dem thierischen Haushalte in Berührung gesetzt, zerstörende Eigenschaften herbeiführt. Mehr unberücksichtigt läßt man diejenigen Körper, welche ähnliche Resultate, nur bei größeren Gaben, zum Vorschein bringen, obgleich Schriftsteller neuerer Zeit, wie z. B. Drfila, anfangen, jene Klasse der Gifte sehr zu extendiren.

Anmerkung. So würde es sicher den ältern Naturforschern auffallen, z. B. unter die Klasse der Gifte das Kali, Natron, den Kalk, Salpeter u. s. w. gesetzt zu
Wurm: Witting 2c. I. Bd.

sehen, sie, die nicht einmal mehrere Spiegglanzpräparate darunter zählten und den Kermes wie auch den Goldschwefel rein als Arzneimittel betrachteten.

§. 3.

Das Studium der gesammten Arzneikunde, und namentlich die Physiologie, Pathologie und Anatomie werden zwar in Verbindung mit der höhern Chemie den Begriff eines Giftes fester stellen, doch ohnmöglich ist es, hier eine genaue Grenzlinie zu ziehen, ohne sich an äußere Formen, namentlich an eine gewisse Quantität u. s. w. zu binden. Verderblich erscheinen dem Organismus die meisten Arzneimittel, auch nicht selten bei außerordentlichen Quantitäten durch indirecte Wirkung und unzeitige Anwendung.

§. 4.

Diese indirecte Wirkung unterscheidet jedoch schon in vielen Fällen die Nahrungsmittel und andere Arzneisubstanzen von den bekannten Giften, welche vielfach direct schädlich wirken, und entweder momentan, oder doch baldigst Zerstörungen in den Functionen des Lebens herbeiführen. Hier ist es nun vorzüglich das Forum der Chemie, welches die nähere Erkenntniß zu veranlassen im Stande ist. — Diese Wissenschaft, die dem medicinischen Studium unumgänglich beigelegt seyn muß, wenn sichere Resultate gewünscht werden sollen, wird die Art und Weise berücksichtigen, unter denen ein Körper als angenommen „giftig“ erscheint. Häufig hängt dieses von der Zusammensetzung seiner Bestandtheile ab.

§. 5.

Die Zusammensetzung oder chemischen Mischungstheile eines

Körpers üben entschiedenen Einfluß auf dessen „Kräfte“ aus, welche wir ebenfalls bei den Giften, hauptsächlich bei denen des Mineralreiches, annehmen können. Höchst merkwürdige und interessante Beobachtungen werden auf diese Art dem Forscher zu Theil. Substanzen, die im isolirten Zustande entweder als schwächeres, oder auch indirectes Gift wirken, können als Solches vom ersten Range erscheinen, wenn sie mit Stoffen in Berührung gesetzt werden, die man nicht einmal als Gift anzuerkennen sich verpflichtet hält.

Anmerkung. Wie verschieden ist nicht die Wirkung des regulinischen Quecksilbers von derjenigen des oxidirten, mit Salzsäure verbundenen Metalls. Ferner hierher gehödig, Spießglanz-Metall und oxidulirtes Spießglanz, Arsenik und dessen verschiedene Oxide. Besonders herrschen Unterschiede unter gewissen Säuren in der Vereinigung mit alkalischen Stoffen, als: schwefelsaurer Baryt, salzsaurer und salpetersaurer Baryt u. s. mehr. — Es ist hier nicht zu leugnen, daß oftmals die mindere oder größere Edelmacht mitwirkt.

§. 6.

Die Gifte des vegetabilischen Reichs haben in der neuern Zeit durch die Entdeckung der Alkaloide oder eigenthümlichen Substanzen der Pflanzen sehr am Umfange zugenommen. Während wir sonst das narkotische Gift, z. B. über eine Klasse von Pflanzen im Allgemeinen ausdehnten, sind wir durch jene phytochemischen Resultate gezwungen, uns mehr an die einzelnen genera, ja Species zu halten, und die festen Principe abzuhandeln. Hier fängt Lindbergson schon an, verschiedene derselben als nicht existirend zu betrachten. Auch Döbberiner ist derselben Meinung.

Durch die trefflichen Versuche Drfila's, in so weit sie die Wirkung der Gifte auf den thierischen Haushalt begreifen, sind wir noch mehr in den Stand gesetzt, eine gehörige Klassifikation derselben vorzunehmen. Es wäre übrigens zu wünschen gewesen, daß Drfila bei seiner Ausarbeitung mehr das Chemische berücksichtigt hätte, und namentlich bei Vergiftungen nicht bloß dem äußern Scheine folgte. So wird ihm auch wohl der leise Vorwurf gemacht werden können, daß er verschiedentlich als Gegenmittel solche Substanzen in Vorschlag bringt, die durchaus frei von irgend einer chemischen Tendenz sind, und sich nur auf mechanische Wirkungen erstrecken.

§. 8.

Die Klassifikation der Gifte nach Foderée (entlehnt aus dessen Médecine legale etc.), welche Drfila anerkennt, scheint in der That das Studium, besonders der Mineralgifte, zu erleichtern, und auch ich fand keinen Anstoß, dies System beizubehalten. Die von Foderée gewählten Benennungen stimmen mit den Eigenschaften überein.

Uebrigens folgte ich nicht genau den Abtheilungen, und habe hier mit den Giften der ersten Klasse, den corrosiven, den Anfang gemacht.

I. Vom Arsenik und seinen Verbindungen.

§. 9.

Im noch frisch bereiteten (der atmosphärischen Luft noch nicht lange exponirten) Zustande ist die Farbe des Metalles bläulich weiß, mit lebhaftem metallischem Glanze. Eben so auch beim gebiegenen Arsenik-Metall. Lange Zeit dem Drygen der Atmosphäre ausgesetzt, verliert es jedoch jenen Glanz und bekommt eine graue Farbe, wobei es sich in ein unvollkommenes Arsenikoxid, dem Suboxide, verwandelt.

§. 10.

Das specifische Gewicht ist 8,000 bis 8,300. Es ist sehr spröde. In verschlossenen Gefäßen wird es bei einer Temperatur $+ 180^{\circ}$ C. verflüchtigt, wobei es in krystallinischer Form wiederum erkaltet; bei offenen Gefäßen und höherer Temperatur verbrennt es unter Verbreitung eines knoblauchartigen Rauches mit violetter Flamme; auch zeigt sich jener Geruch schon, wie wohl schwächer, wenn es mäßig erwärmt wird.

§. 11.

Man kann es künstlich am zweckmäßigsten darstellen, wenn man die arsenigte Säure in Verbindung mit kohlenstoffhaltigen Körpern, entweder Kohle und Boraxsäure zu $\frac{1}{4}$ Theil oder mit Del vermengt, einer trockenen Destillation unterwirft, wobei im Kolben eine Sicherheitsröhre angelegt wird, um der gebildeten Kohlenstoffsäure und dem Drygas den Ausgang zu verschaffen. Das

Metall muß in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, da dieses leichter wie das gediegene in Suboxid umgewandelt wird. Ein weiteres in dieser Rücksicht bei der arsenigten Säure selbst.

§. 12.

Hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften bemerken wir, daß die Salzsäure als zweckmäßiges Lösungsmittel dient, und die Salpetersäure es in vollkommenes Arsenikoxid (siehe Arseniksäure) verwandelt. Erstere Säure löst es unter Entwicklung von Arsenikwasserstoffgas in der Wärme auf. Das Metall geht verschiedenartige Verbindungen mit dem Sauerstoffe ein, die wir weiter unten verhandeln, so auch mit dem Wasserstoff. Ferner verbindet es sich mit Phosphor, Schwefel (nach Berzelius in drei Verhältnissen weiter unten angeführt), Selenium, Kalium, Natrium und andern metallischen Körpern. Die Selenverbindung entsteht nach Berzelius, wenn beide Körper im Kolben zusammengeschmolzen und dann bei verstärktem Feuer der Sublimation unterworfen werden. Höchst wahrscheinlich kann man bei dieser Verbindung auf die Beimischung des Trigens schließen. — Die Kalium- und Natrium-Verbindung wird nach Gay-Lussac und Thénard erhalten, wenn man drei Theile Arsenik mit einem Theile der kalischen Stoffe vermischt, und einer höhern Temperatur aussetzt, wobei metallisch glänzende, leicht durch Berührung mit Sauerstoff oxidirt werdende Massen entstehen, die, mit Wasser in Berührung gesetzt, eine Entwicklung von Arsenikhydrogen gas veranstalten. Serullas in Metz hat sich dieses Zusammenschmelzens als eines Mittels bedient, um in gewissen Fossilien (den Spießglanzerzen) Arsenikgehalt zu entdecken. Die Legirungen mit Wasser behandelt, entwickelten in diesem Falle stets das Arsenikhydrogen gas.

§. 13.

Ueber die Wirkung dieses Metalles auf den thierischen Haushalt sind die Meinungen wohl darin übereinstimmend, daß es sodann schädliche Eigenschaften äußert, wenn es mit Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel (vorzüglich in letzter Beziehung als künstliche Mischung) verbunden ist, da es als metallische Substanz selbst ohne Zusatz von Säure u. s. w. nicht lösbar erscheint. Renaulx hat Thieren ohne Schaden Arsenik in Stücken eingegeben. Im gepulverten Zustande, wo es leichter Gelegenheit findet, sich mit Lygen zu vereinigen, dürfte es schon bei weitem gefährlicher und von dem Magensaft theilweise gelöst werden. Die Meinung einiger Autoren, daß hier der Sauerstoff als *causa efficiens* der tödtlichen Wirkungen anzusehen sey, muß daher dahin berichtigt werden, daß derselbe nur die lösende Eigenschaft des Metalles zu vermehren vermag.

§. 14.

Das Arseniksuboxid, nach Berzelius 92,188 des Metalles und 7,812 Sauerstoff enthaltend, bildet sich langsam durch Absorbition des Sauerstoffes, wenn metallisches Arsenik der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, als schwarzes Pulver auf der Oberfläche desselben. Berzelius hat es nicht immer unter gleichen Umständen erhalten, jedoch geht nach ihm die Bildung rascher von Statten, wenn Arsenik-Metall vorher mit Wasser angefeuchtet wird. Sicherer wird es stets erhalten, wenn arsenigte Säure unter Beihülfe der Kohle einer Reduction ausgesetzt wird, wobei der metallische Arsenik noch mit Suboxid vermengt ist. Dieses Letztere ist schon in Wasser und Säure lösbar, und zerfällt in der Hitze in metallischen Arsenik und arsenigte Säure, welche letztere entweicht. Wir finden es in dem bekannten Fliegenstein wieder.

§. 15.

Berzelius nimmt ein Arsenikoxid als zweite Oxydationsstufe des Arsenik-Metalls an, welches jedoch noch nicht im isomirten Zustande dargestellt ist. Es wird von ihm in einer Verbindung vermuthet, die er erhielt, als derselbe drei Theile salzsaures Quecksilberoxidul mit einem Theil pulverisirten Arsenik-Metalls im Glaskolben erhitzte. Es wurde dabei ein Amalgam von Arsenik und Quecksilber gebildet, und zugleich eine braunrothe Masse sublimirt, die Berzelius für eine Doppelverbindung von salzsaurem Quecksilberoxidul und salzsaurem Arsenikoxid ansah. Durch den Umstand, daß die Letztere weder in Wasser noch Salzsäure lösliche Verbindung, salzsaures Alkali und arsenigte Säure an diese Letztere abgab, und ein Amalgam aus Arsenik und Quecksilber fallen ließ, schloß derselbe, daß das Arsenikoxid weniger Sauerstoff enthalte, wie in der arsenigten Säure vorhanden ist. Vielleicht dürfte es dennoch dem Suboxide angehören. Es läßt sich vermuthen, daß sich in vielen andern Fällen der oxydirte Arsenik, mit Säure verbunden, auf gleiche Stufe bringen läßt.

§. 16.

Die arsenigte Säure ist wohl unter den Arsenikalien, ja auch überhaupt Giften des unorganischen Reiches diejenige Substanz, welche am meisten abgehandelt worden ist. Rose, Schrader, Pfaff u. a. haben uns genauer mit ihren Eigenschaften bekannt gemacht, vorzüglich was die Ausmittelung derselben bei den Vergiftungen betrifft.

§. 17.

Es ist eine große Reihe von Chemikern, die sich, vorzüglich von Anbeginn des 19ten Jahrhunderts, um die rationelle Erforschung der Eigenschaften dieses Körpers so hoch verdient gemacht hat. Gewiß kennt der größte Theil meiner gütigen

Leser dieses Werkes, die Schriften eines Klaproth, Rosen, Kolof, Fischer u. s. w., deren Methoden zur Ausmittelung der arsenigten Säure und Beschreibung ihrer Eigenschaften noch heute anerkannten Werth besitzen. Ich werde zu seiner Zeit Anzeige davon machen. —

§. 18.

Bei vielfachen Untersuchungen über die Auffindung der arsenigten Säure in Verbindung mit andern Substanzen, erhielt ich hin und wieder Resultate, welche ich der Publicität für würdig erachtete. Namentlich scheinen mir die Versuche, diese Säure näher in solchen Flüssigkeiten, wo vegetabilische Stoffe vorhanden waren, aufzusuchen, höchst wichtig zu seyn. Dieser Punct wird uns bei dem jetzigen Stande der chemischen Wissenschaften, wo auch in dem phyto-chemischen Foro Fortschritte gemacht wurden, vorzüglich bemerkenswerth erscheinen.

§. 19.

Die arsenigte Säure, auf bekannte Weise durch das Rösten der Arsenik-Erze in den Rauchfängen gebildet, erscheint als eine weiße, dichte, spröde Masse, von glasigem, durchscheinendem Ansehen. Durch längere Berührung der Luft verliert sich dasselbe. Die Angabe vom Verhältnisse des Sauerstoffes zum Metalle ist verschieden. Berzelius bestimmt 75, 82 Metall und 24, 18 Sauerstoff. Lhenard 74, 24: 27, 76. Proust 75: 25.

§. 20.

Das spezifische Gewicht der Säure richtet sich ebenfalls nach dem mehr oder minder verwitterten Zustande. Arsenigte Säure, welche länger der atmosphärischen Luft ausgesetzt war, erhält ein geringeres sp. Gewicht, nämlich 3,706, während das glasigte Drid = 5,000 besigt.

§. 21.

Bei gelinder Abdunstung einer Lösung von arsenigter

Säure, Krystallfirt diese letztere in Tetraedern und Octaedern. Häufiger fand ich diese bei Analysen von Arsenik-Erzen, Kupfarnickel u. s. w., wo durch Salpetersäure theilweise vollkommene Arseniksäure und arsenigte, gebildet war. Sie wurde in der Regel als Octaeder abgeschieden, die sehr bald an der Luft mehrlartig überzogen wurden.

§. 22.

Ueber die Löslichkeit des weißen Arseniks im Wasser sind die Meinungen immer sehr getheilt gewesen. Klaproth ¹⁾, Fischer ²⁾, Buchholz ³⁾ haben verschiedene Versuche darüber mitgetheilt. Nach Klaproth löst sich derselbe in 12, nach Buchholz in 12, 25, nach Vogel in 16 Theilen siedenden Wassers auf. Fischer führt das Verhältniß von 1 zu 12, 343 an. Nach dem Erkalten der Arseniklösungen wird ein Theil wiederum abgeschieden, so daß nach einiger Zeit das Lösungsverhältniß nach Buchholz 1 zu 50 Theilen Wassers, nach Klaproth 1: 33, 3 Theilen, und nach Fischer 1 zu 66, 6 Theilen Wassers festgesetzt ist.

Bemerkenswerth ist, was Fischer über die Lösung des weißen Arseniks in Wasser anführt. Er meint, daß dieser als solcher nicht darin lösbar sey, sondern während jener Operation seine Natur verändere. Der im heißen Wasser verbleibende Theil würde auf Kosten desselben bei einer Temperatur + 40 — 80° R. durch den Sauerstoff stärker oxidirt und bliebe daher gelöst. Würde der Proceß bei einer Temperatur

1) Dessen chemische Abhandlungen. Berlin 1815. Seite 225. u. s. w.

2) Schweiggers Journal. 6 B. S. 236. und 12 Band S. 155.

3) Ebendasselbst 7 B. 387. u. s. w.

+ 15 — 20° R. vorgenommen, so geschehe eine partielle Lösung, indem ein Theil der arsenigten Säure durch einen Antheil Sauerstoffes des andern Theiles stärker oxidirt, und nur gelöst würde, jedoch der mehr desoxidirte Theil der Säure als graugelblicher Rückstand zurück bliebe. Also bei der letztgenannten Temperatur könne das Wasser keine Zersetzung in seinem Elemente erleiden, sondern nur bei höhern Wärmegraden. Beim Abbrauchen einer in der Kälte und Wärme vorgenommenen Lösung büße jedoch nach Fischer, die mehr sauerstoffreiche Säure das Oxygen wieder ein, und trete in den Zustand des gewöhnlichen Arseniks zurück.

Hier dürfte sich Fischer sicherlich geirrt haben. Pfaff¹⁾, u. Phillips²⁾ Versuche bestätigen dieses nicht. Der weiße Arsenik läßt sich bis auf die geringste Spur lösen, wobei die jedesmal besonders abgegossenen Lösungen in ihrer Reaction sich gleich verbleiben. Dann hätte sich auch bei der Lösung Wasserstoffgas entwickeln müssen, und dies war nach Pfaff nicht der Fall.

Auch ich kann nun mit Gewißheit diese letzten Versuche bestätigen, die ich kürzlich anstellte. Es entwickelt sich keine Spur von Wasserstoffgas bei verschiedenen Verhältnissen des Arseniks zu dem Wasser, und die uns bekannten Prüfungsmittel deuteten nur auf arsenigte Säure hin. Die mit heißem Wasser gemachte Lösung verhält sich eben so, selbst durch anhaltendes Kochen der arsenigten Säure mit Wasser, fand keine Metamorphose zur vollkommenen Arseniksäure statt, welche sich in ihren Eigenschaften doch sehr von der unvollkommenen unterscheidet.

1) Dessens Handbuch der analytischen Chemie. 2 B. S. 387.

2) Thomsons Annals of Philosophy. 152.

Die, sich aus den Lösungen absetzenden Theile des reinen Arseniks, welche sich stets wieder in neuen Antheilen Wassers lösen, konnte ich nie für ein graues Oxidul ansehen, sondern eher die vielleicht hin und wieder etwas schmutzig weißliche Substanz, welche sich aus der Lösung einer noch mit Suboxid vermengten arsenigten Säure trennt, da dasselbe schon in den Rauchfängen an den äußern Theilen derselben, wo kohlenstoffhaltige Körper Gelegenheit haben, sich festzusetzen, aufnimmt. —

Hier konnte bei erhöhter Temperatur und unmittelbarer Einwirkung der Substanzen eine Reduction erfolgen. Ich werde weiter unten nochmals Gelegenheit haben, darauf zurückzukommen.

§. 23.

Es ist bekannt, daß arsenigte Säure im gelbsten Zustande das Lakmuspapier röthet. Ich unternahm hier verschiedene Versuche, um die Menge auszumitteln, wo eine solche Reaction noch Statt fand. Das Verhältniß von 1 zu 240 — 300 des Wassers, schien die Grenze zu seyn.

§. 24.

Nicht nur Gmelin ¹⁾, sondern auch Döbberiner ²⁾, Henke ³⁾ und verschiedene Andere schreiben der arsenigten Säure bei ihrem Verdampfen einen Knoblauchgeruch zu, oder führen es zum Theil nicht speciell an, daß dieses auf Kohlen nur geschehe. Pfaff ⁴⁾ rügt diese schon von Fischer gemachte Beobachtung neuerdings, und sagt mit Recht, daß der

1) Dessen Handbuch der Chemie. 2. Aufl. S. 508.

2) Lehrbuch der Chemie. 2. Band. S. 504.

3) Lehrbuch der gerichtlichen Medicin. Seite 420 — 422.

4) Handbuch der analytischen Chemie. Band 2. S. 379.

Geruch nur erhalten werde, wenn die arsenigte Säure von solchen Körpern verdampft würde, die nur Desoxidation herbeiführen könnten. Also das Metall besitzt diese Eigenschaft, und man kann eine genaue Prüfung anstellen, wenn man mit einem Silber-Platin-, ja auch reinem Eisen- und Kupferblech arbeitet. Uebrigens schien mir unter gewissen Umständen auch das schwarze Suboxid ähnliche Eigenschaften zu äußern.

§. 25.

Diejenigen Körper, welche außer der Kohle eine Desoxidation des weißen Arseniks bei erhöhter Temperatur veranstalten, sind der Wasserstoff, Schwefel, Phosphor. Der galvanisch-electrische Strom bewirkt ebenfalls die Reduction desselben, und Fischer ¹⁾ gab hierüber mehrere Versuche an. — Man hat den Galvanismus als Entdeckungsmittel der arsenigten Säure bei Vergiftungen in Vorschlag gebracht, darf jedoch nicht verabsäumen, das reducirte Metall einer nähern Prüfung zu unterwerfen ²⁾. Hiervon weiter unten bei Entdeckung zc.

§. 26.

In der Toxicologie von Orfila, ersten und zweiten Bandes, machten Marcelin-Duval und Bertrand Versuche bekannt, wo Ersterer den Zucker, Letzterer die vegetabilische Kohle als kräftige Gegenmittel des Arseniks in Vorschlag bringt. Orfila und Hermbstädt scheinen dieser Substanz keine solche Kraft zuzutrauen, und in der That lassen die aufgezählten Beispiele schon errathen, daß die Wirkung nicht von einer chemischen Seite betrachtet werden muß. Es war gleich meine Absicht, hierüber genaue Versuche anzustellen, und ich

1) Fischers Versuche zur Erweiterung der Chemie. 1 H. 1816.

2) — de modis arsenici ect. dissert. academica. 1812.

Schweiggers Journal. 6 B. S. 112. u. f. w.

setzte größere und geringere Quantitäten der arsenigten Säure, wie auch der thierischen und vegetabilischen Kohle mit Wasser unter Einwirkung verschiedener Temperaturen in Verbindung. Selbst bei einem Grade $+ 80^{\circ}$ R., wo 1 Theil weißen Arseniks mit 160 Theilen der Kohle und 8000 Theilen Wassers nach längerer Digestion gekocht wurden, deuteten in der filtrirten Flüssigkeit die Reagentien, bald jene Substanz an, und der gut ausgewaschene Rückstand, mit Salzsäure behandelt, zeigte bei verschiedenen Versuchen keine Atome des Arseniks, als auch diese Lösung untersucht wurde.

Anmerkung. Unter der Rubrik der Bleisalze werden meine gütigen Leser die Resultate verzeichnet finden, daß, wie auch van Dyk ¹⁾ in Utrecht bemerkt, bei einem gewissen Verhältnisse die thierische, aber nicht vegetabilische Kohle im Stande ist, schon bei mittleren Temperaturen des Wassers, ohne Anwendung künstlicher Wärme, durch bloßes Dirigiren das gelöste essigsaure Bleioxidul zu zersetzen und nach der Filtration das Fluidum gänzlich vom Blei befreit darzustellen. Ich habe hierüber auch mit mehreren Salzen, zu seiner Zeit beschrieben, Versuche angestellt und gefunden, daß das reducirte Blei sich in der Kohle befand und mit Behandlung von Salpetersäure hierin leicht zu entdecken war.

§. 27.

Verschiedenartige Versuche stellte ich an, um zu erforschen, ob die arsenigte Säure nicht durch gewisse Stoffe während des Siedens reducirt werden könne, und weise hier auf andere zurück ²⁾. Ösmazome, Galle, Eiweiß, Milch, Zucker, Caffee,

1) Buchners und Kasners Repertorium der Pharmacie. 17 B. 2 S.

2) Drfila Toxicologie. 1 B. S. 162.

Thee, gewisse Pflanzenschleime bewirken keine Reduction, obgleich mehrere Reagentien sich nicht getreu bleiben. Da, wo diese, namentlich Kalkwasser beim Caffee, Thee u. s. w. ¹⁾ abweichen, statt des weißen, einen gelben Niederschlag erzeugten, ist die Schuld nicht den metallischen, sondern den vegetabilischen oder animalischen Substanzen beizumessen. Dies wird weiter unten erörtert, wo von den Vergiftungen die Rede ist. Bemerkenswerthe Erscheinungen liefert hier der Theeaufguß, auch die Gallerte mit einigen Prüfungsmitteln ²⁾.

§. 28.

Wir werden uns in diesen Rubriken zu den Erscheinungen selbst, welche die gelöste und feste arsenigte Säure mit verschiedenen Körpern zu Tage fördert, wobei ich es zugleich schicklich erachte, meine Versuche mit anzuführen. Zuerst werde ich die Prüfungsmittel citiren, die als allgemeine zur Entdeckung in Vorschlag gebracht waren.

§. 29.

Das frische Kalkwasser, *aqua calcis recens parata*, bewirkt in der gelösten arsenigten Säure den bekannten Niederschlag von arsenigt-saurem Kalke, und die Grenze der Verdünnung ist nach Pfaff ³⁾ die 300fache, wo noch eine Trübung entsteht. Meine Versuche bestimmten = 2, 400, um den Nie-

1) Auch ebendasselbst bemerkt S. 166. und 167. Drfila, daß das Ammonium hydro-sulphuratum einen goldgelben Niederschlag erzeuge, der sonst, wie bekannt, citronenfarbig ist.

2) Buchholz; (Taschenbuch für Scheidekünstler 1814,) bemerkt schon, daß das Kupferammonium in einer Lösung des Arsens mit thierischer Gallerte vermengt, statt des grünen, einen blauen Niederschlag erzeuge.

3) Buchholz; Handbuch. 2 B. S. 381.

berschlag auffammeln zu können, und den Reductionsversuchen zu unterwerfen ¹⁾).

Meiner Ansicht nach dient es bei der geringen Reaction nur als Bestätigungsmittel, und um, wenn einigermaßen Judicia der Gegenwart des weißen Arseniks vorhanden sind, diesen abzuscheiden, und den arsenigsauren Kalk mit dem vierten Theile reinen Kalks und einem Achtel Borarsäure (nach weiter unten anzugebender Methode) der Sublimation zu unterwerfen.

Da bei einer Verdünnung der arsenigten Säure mit 4000 — 5000 Wasser die Erhebung nicht gleich erfolgt, wenn Kalkwasser hinzugegeben wird, sondern erst nach einiger Zeit, so ist es nothwendig, diesen Versuch in einem verkorkten und gefüllten Glase vorzunehmen, damit der sich bildende kohlen saure Kalk zu keinen Irthümern Veranlassung geben kann. Man kann auch eine solche verdünnte arsenigte Säure abdampfen, um den rascheren, gewisseren Reactionspunct zu erhalten.

Schon im Jahre 1822 lieferte ich einen Theil meiner Beobachtungen ²⁾ über das Verhalten einiger Reagentien zur Zwiebelabkochung. Ich habe diese nun mit verschiedenen andern Substanzen fortgesetzt und will die Resultate anführen, wie sich das Kalkwasser zu denselben in Vergleich der arsenigten Säure verhält.

a) Kalks

1) 100 Theile arsenigsauren Kalkes bestehen nach Berzelius aus 22, 50 Kalk und 77, 70 arsenigte Säure.

2) Brandes und Wittings Archiv des norddeutschen A. B. 2 Bd. 6 H. S. 160. u. f. w. Auch Pleischel, das chemische Laboratorium zu Prag u. f. w., Prag 1820, hat hinsichtlich der Zwiebelabkochung mit mir übereinstimmende Resultate erhalten.

- a) Kalkwasser zu einer Zwiebelabkochung gegeben, bewirkt hier bloß eine gelbliche Farbe.
- b) War im mäßigen Verhältnisse (6 Gran arsenigte Säure, 25 Gran Zwiebeln und 6 Unzen Wasser) weißer Arsenik mit Zwiebeln vorhanden und damit ausgekocht, so behielt der Niederschlag annoch eine weiße Farbe.
- c) Knoblauch = Petersilien = Hauslauch = Abkochungen wurden für sich von dem Kalkwasser bloß weingelblich gefärbt.
- d) In obiger Verbindung mit weißem Arsenik bei angemessener Verdünnung erscheint stets der weiße Niederschlag.
- e) Anders verhält sich jedoch eine Abkochung von Caffee, Thee, mit arsenigter Säure (schon in oben angegebenen Verhältniſſe). Es erscheint durch Kalkwasser ein mehr schmutziger Niederschlag, welcher färbende Substanzen des Caffee's und Thee's mit aufgenommen hat ¹⁾.
- f) Eine Reihe Versuche, welche ich mit verschiedenen andern abstringirenden Vegetabilien für sich und in Verbindung mit arsenigter Säure unternahm, zeigte im ersten Falle mit Kalkwasser behandelt, meistens die weingelbliche Färbenerhöhung, im andern Falle schied sich der arsenigtsaure Kalk ungefärbt ab.
- g) So auch lieferten Fleischbrühe, Eigelb, Eiweiß, Galle, Picromel, Osmazom, Gallert u. s. w. Substanzen, die man oft im Magen vergifteter Individuen vorfindet, keine besondere Resultate.

Bei allen diesen und nachstehenden Versuchen ist zu bemerken, daß, wenn etwa irgend ein Pflanzenkörper mit dem arsenigt-sauren Kalk gefällt werden sollte, dennoch dieser die nachfolgende Reduction nicht hindert.

1) Vergl. Orfila's Giftkunde. 1 Bd. S. 196.

- h) Ist die arsenigte Säure mit gewissen Pflanzensubstanzen, z. B. Abkochung von Hyoscyamus, Helleborus niger, Capsicum, Belladonna oder andern Stoffen, die eigene Alkaloide und färbenden Extractivstoff enthalten, welche durch Kalken zugleich mit gefällt werden, verbunden, so bewirkt auch das Kalkwasser einen gelblich-bräunlichen Niederschlag.
- i) War die arsenigte Säure mit andern metallischen Substanzen vermengt, so muß man natürlich seine erhaltenen Resultate mit Aufmerksamkeit verfolgen. Ich habe dieses näher bei den einzelnen metallischen Verbindungen auseinandergesetzt, weshalb ich, um Weitläufigkeiten zu vermeiden, darauf zurückweise.

Wenn man die von Valentin Rose¹⁾ und Fischer²⁾ bekannte Methode (welche auch wir an seinem Orte citiren) zur Entdeckung des weißen Arseniks befolgt, so ist in der Flüssigkeit arsenigt-saures Kali befindlich. Dieses sowohl, wie auch das arsenigt-saure Natron, verhält sich in allen hier erörterten Fällen genau wie die freie arsenigte Säure. Das Verhalten der arsenigt-sauren Salze gegen andere Reagentien davon weiter an den zweckmäßigen Orten.

§. 30.

Das Barytwasser, Aqua barytae, kann süglich als Reagens zur Entdeckung der arsenigten Säure benutzt werden³⁾,

-
- 1) Rose, über das zweckmäßigste Verfahren bei Vergiftungen mit Arsenik, besonders aufgestellt in Gehlens Journal II. Bd. S. 665.
- 2) v. W. Fischer, de modis Arsenici etc. Breslau 1812.
- 3) Moretti, Giornale di fisica, von da in Schweigger's Journal, 9 St. 176.

zweckmäßiger noch, wenn arsenigt-saures Kali in der Flüssigkeit enthalten war. Meine Versuche stimmen auch mit denen Moretti's überein, daß man mit dem Zusatze behutsam sey, indem sich der arsenigt-saure Baryt schneller wie das Kalisalz auflöst. Man thut wohl, die gelöste Säure dem Barytwasser zuzusetzen, und die Flüssigkeit möglichst abzdampfen, auch von Zeit zu Zeit die Reaction ruhig zu erwarten. Das Verhalten zu verschiedenen, oben genannten vegetabilischen Substanzen, steht im genauen Einklange mit den Erscheinungen, die das Kaliswasser darbot.

Das Verhältniß der gewissen Reaction schien mir = 2, 500 des Wassers zu 1 der arsenigten Säure. Der arsenigt-saure Baryt wird leicht durch Kohle und Borarsäure zerlegt, und der graue Anflug des Arsenik-Metalls und seines Suboxides dargestellt.

§. 31.

Mit dem Strontianwasser habe ich keine eigene Versuche unternommen. Moretti fand die Erscheinungen mit denen des Barytwassers übereinstimmend, was nämlich die Fällung betrifft. Der arsenigt-saure Strontian soll gleich dem Aetzstrontian gelöst werden, weshalb ebenfalls der Zusatz behutsam geschehen muß.

§. 32.

Das mineralische Chamäleon oder Mangankali, Chamaeleon minerale, wurde zuerst von Fischer in Breslau als Reagens für arsenigte Säure in Vorschlag gebracht ¹⁾. Nolf, Bucholz ²⁾ und Schrader ³⁾ machten bald auf die Irrthümer aufmerksam, welche dasselbe bei der Anwendung her-

1) Ueber die chemische Ausmittlung des Arseniks etc. von Fischer. (Schweigger's Journ. 6 Bd. 1 Hft.)

2) Taschenbuch für Scheidekünstler. 1814.

3) Deutsches Jahrbuch der Pharmacie. 1 B. 1816. S. 148. etc.

beiführen könnte, und zu unserer jetzigen Zeit ist er als ein Be-
stätigungsmittel der Gegenwart arsenigter Säure anzusehen.

Die Zubereitung dieses Präparats gerieth mir stets nach
B i n d e i m s Borschrift, indem 1 Theil fein gepulvertes schwar-
zes Manganoxid mit 3 Theilen reinen Salpeter im Tiegel so
lange geglüht wird, mit zuletzt verstärktem Feuer, bis die An-
fangs liquide Masse in eine erdige zerreibliche übergegangen, und
keine Drigementwicklung mehr wahrzunehmen ist.

Nach dem Erkalten stellt sie eine grünlliche, gekörnte Sub-
stanz vor, welche im gewöhnlichen Wasser dieses erst grün, dann
violett und zuletzt roth färbt. Diese letzte Färbung hält sich
am längsten, und wird später durch Berührung mit der at-
mosphärischen Luft verändert, indem sich Manganoxid und Eisen-
oxid gleichzeitig niederschlagen. Enthält ein Wasser, freie Säure,
so wird die zuerst sich zeigende grüne Farbe gleich in eine rothe
umgewandelt. Destillirtes Wasser läßt diese Verwandlung lang-
samer geschehen und Alkalien stellen die grüne Farbe her.

Die Herren Edwards und Chevillot¹⁾ haben wieder-
holte Versuche damit angestellt, und es war ihnen ebenfalls mit
Mühe gelungen, die rothe Flüssigkeit zur Krystallisation zu brin-
gen. Bei Darstellung der Krystalle ist es bemerkenswerth, daß
man die Flüssigkeit nicht filtrire, indem sonst eine Entfärbung
Statt findet, die durch Desoxidation geschieht. F o r c h h a m m e r
nimmt manganigte Säure und Chamäleon an. Die verschie-
dene Farbenveränderung hängt von den Oxidationsstufen des
Mangans ab. Wenn die zuletzt roth bleibende Flüssigkeit mit
höchst weniger arsenigter Säure im geldesten Zustande versetzt
wird, so ändert sie rasch die ursprüngliche Farbe in eine bräun-

1) Annales de Chimie etc.

liche um, wobei sich zuletzt ein Niederschlag absondert. Dieselbe Erscheinung findet Statt, wenn ein Geringes des Mangankalis in Substanz zu einer verdünnten arsenigten Säure gesetzt wird. Die Umstände, unter welchen dieses auch mit andern Substanzen geschieht, weiter unten, so auch die chemische Ursache.

Pfaff ¹⁾ setzt das Verhältniß, bei dem noch durch die rothe Lösung des Chamäleons arsenigte Säure angezeigt wird = 1 dieser letzteren zu 100,000 der Flüssigkeit. Meine darüber angestellten Versuche ließen mir als Grenze 733,760 auffinden. Uebrigens neigt sich die Farbe mehr zu dem Braunen wie zu dem Gelben. Schulze ²⁾ führt ebenfalls die Fischerschen ³⁾ Resultate an, daß thierische Substanzen durch Mangankali gelb, aber nicht wie arsenigte Säure braungelblich gefärbt würden. Diesen Citaten kann ich nicht beistimmen. Es giebt häufige Umstände, die es machen, daß die Erscheinungen übereinstimmend ausfallen, wie wir weiter unten sehn werden.

Experimentirt man mit arsenigt-sauren Salzen, so finden alle die Erscheinungen Statt, als wenn bloß Säure vorhanden gewesen wäre: auch dieses gilt bei den nachfolgenden Versuchen. Ich gehe zu den besondern Umständen über, welche das Verhalten des Chamäleons zu andern Substanzen erörtern.

- a) Zwiebelabkochung (Zu zu Viii des Wassers) erhält eine momentane Färbung in's Braune.
- b) Bei dem Absude von Petersilie, Knoblauch, Hauslauch

1) Dessen Handbuch der Analyse. 2. B. S. 382.

2) Dessen Reagentien und ihrer Anwendung. Berlin 1820. Dritte umgearbeitete Ausgabe. S. 295.

3) Versuche zur Verichtigung der Chemie. 1816. S. 106. u. f. w.

und andern hierher gehörigen Vegetabilien geht diese erst in's Grüne und dann in's Braune über.

c) Zusatz von arsenigter Säure bewirkte den augenblicklichen Uebergang in's Braune.

d) Die meisten thierischen Substanzen, als Ösmazom, Fleischbrühe, Gallert, Hausenblase, bringen eine bräunliche Färbung hervor, die jener des weißen Arseniks sehr ähnelt, aber nicht, wie Schulze ¹⁾ bemerkt, gelb ist. Auch Buchholz würde sicher die Nuance für eine Braune anerkennen.

Drfila ²⁾ giebt die Theorie, daß während des Zusammenschens der arsenigten Säure mit dem Chamäleon, jene dem höchst oxidirten Mangan einen Theil Sauerstoff entrisse, und nun in mehr oxidirten Zustand versetzt, also in der überstehenden Flüssigkeit arsenigt-saures Manganoxidul vorhanden sey. Meine hierüber angestellten Versuche in chemischer Beziehung sind folgende:

Zuerst suchte ich das Verhältniß zu erforschen, wie viel des trockenen Chamäleons hinreichend sey, um die arsenigte Säure im isolirten Zustande verschwindend zu machen, oder überhaupt die braune Färbung und den Niederschlag zu erzeugen. Mehrere Versuche lieferten mir das Resultat, daß zu 1 Theil der arsenigten Säure 20 Theile des gut verarbeiteten Präparats erforderlich waren, wenn obige nicht mit zu vielem Wasser verdünnt gewesen war.

1) 10 Gran des reinen weißen Arseniks wurden in einer Phiole mit 4 Unzen destillirten Wassers erhitzt, und sodann die Lö-

1) Dessen angeführtes Werk über Reagentien.

2) a. a. D.

sung filtrirt. Sie blieb beim Erkalten klar und wasserhell, und verhielt sich bei der Prüfung wie reine arsenigte Säure.

- 2) Die Flüssigkeit wurde hierauf mit 200 Gran Chamäleon geschüttelt, und mehrere Stunden ruhig hingestellt. Es sonderete sich ein voluminöser brauner Niederschlag nach und nach ab, wobei es nothwendig schien, abermals das gleiche Gewicht reinen Wassers hinzuzufügen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit war wasserhell, und wurde der Filtration unterworfen.
- 3) In 2 gleiche Hälften getheilt, brachte sie folgende Erscheinungen mit nachstehenden Reagentien hervor:
 - a) Mineralisches Chamäleon erzeugte nur einen grünen nach und nach in's Violette und Röthliche übergehende Farbenveränderung.
 - b) Ammoniakalkupfer bewirkte eine bläuliche Trübung ¹⁾.
 - c) Hydrothionsäure blieb unverändert ²⁾.
 - d) Salpetersaures Silberoxid erzeugte einen häufigen rothbraunen Niederschlag.
 - e) Salzsäures Eisenoxid eine weiße Trübung.
 - f) Salpetersaures Quecksilberoxid einen gelblich-weißen Niederschlag.
 - g) Kochende fixe Alkalien einen Anfangs weißlichen, dann bei der Berührung der Atmosphäre braun werdenden Niederschlag.
 - h) Kohlen-saure Alkalien einen weißen Niederschlag.
 - i) Klee-saures Ammoniak eine weißliche Trübung.

1) Bei einer Verdünnung von 66 — 880 nach meinen Versuchen, würde sich arsenigte Säure noch mit hellem grünen Niederschlage zeigen.

2) Noch bei einer Verdünnung = 155, 760 zu entdecken.

k) Hydrocyanfaures Eisenkalk eine weiße Trübung, mehr opalfarben.

l) Hydrothionsfaures Ammoniak einen fleischfarbenen weißen Niederschlag.

Diese angestellten Versuche waren mir schon hinreichend, um zu beweisen, daß die Flüssigkeit arsenigt-saures Manganoxidul enthielt. Die Versuche a, b, c, d, sprechen für die Abwesenheit der arsenigten Säure, während die von d, e, f, die vollkommene Arseniksäure, und g, h, i, k, die Gegenwart des Manganoxiduls bekundeten. Der Niederschlag laut (2.) bestand aus Mangan- und Eisenoxid. Dieses niedergefallene Manganoxid hatte keine Desoxidation erlitten. Man wird diese meine Beobachtungen, rücksichtlich des von Drfila Gesagten, ohne Zweifel bestätigen.

§. 33.

Das Kupferammoniak, *Cuprum ammoniacale*, und das schwefelsaure Ammoniakalkupfer, *Ammoniacum-cuprum sulphuricum*, sind beide anerkannt wichtige Prüfungsmittel für den Arsenik, wobei ich Drfila's Meinung theile, daß die letzte Verbindung in mancher Hinsicht empfindlicher wirke, wie das bloße Kupferammoniak.

§. 34.

Das Erste wird durch Auflösung des kohlenfauren Kupferoxides in liquidem Ammoniak bis zur Sättigung bereitet, wo es dann eine dunkle lafurblaue Farbe erhält. Man muß möglichst den Ueberschuß an Ammoniak vermeiden. Eben so darf das schwefelsaure Ammoniakalkupfer keinen Ueberschuß an Ammoniak enthalten. Die Bereitungsart dieses Letzteren habe ich näher unter der Abtheilung „Kupfersalze“ beschrieben.

§. 35.

Schon vor längeren Jahren war der Umstand bekannt, daß dieses Reagens, wenn die arsenigte Säure mit gewissen heterogenen Substanzen verunreinigt ist, sich in den Erscheinungen nicht immer gleich bleibe. Bucholz ¹⁾ führte an, daß thierische Gallert den gewöhnlichen lebhaften grünen Niederschlag zurückhalten, und sich ein weiß-bläulicher erzeugen könne. Auch Remer ²⁾ citirt Fälle, die ihm der verdienstvolle Hagen mittheilte, daß Theeaufguß, Galläpfeldefokt, überhaupt Gerbestoff, dem Reagens entgegenwirken. Rose fand ähnliche Erscheinungen; Gärtner und Schweigger ³⁾ bemerken, daß einige Salze, namentlich Salmiak, dem Kupferammoniak bei der Reaction auf weißen Arsenik entgegenständen, und im letzten Falle nur durch erhöhte Temperatur der gelblich-grüne Niederschlag entstände. Drfila hat in seinem Handbuche dieses noch näher bestimmt, und da ich in den Hauptsachen, welche er anführt, mit ihm übereinstimme, so verschiebe ich bis dahin die weitere Anzeige.

§. 36.

Sowohl das Kupferammoniak, wie die Verbindung desselben mit Schwefelsäure, bewirken, nach Pfa ff, zu der unvermengten arsenigten Säure gesetzt, bei einer Verdünnung = 100000 des Wassers, noch eine schwach grünliche Färbung. Meine Versuche haben mich belehrt, daß der eigenthümliche, gelblich-grüne Niederschlag, der von Einigen apfel- auch zeisiggrün benannt worden ist, noch bei der Verdünnung von 66, 880 ent-

1) Taschenbuch für Scheidekünstler etc. 1814.

2) Dessen Lehrbuch der policei-gerichtlichen Chemie. S. 617.

3) Dessen Journal VII. S. 426 — 428.

sieht. Da das freie Ammoniak bei verschiedenen Fällen von Nachtheil ist, so schlage ich auch als sicherer, die dreifache trockene Verbindung vor.

§. 37.

Man hat sich bei Anwendung dieses Prüfungsmittels sehr in Acht zu nehmen, daß man sich nicht täusche, und die Entstehung der grünen Farbe als das Resultat der Arsenikbeimischung erachte, selbst wenn auch nicht ein vegetabilischer oder animalischer Stoff vorhanden war, der diese Veränderung durch eine chemische Mischung herbeiführte. So könnte dieses geschehen, wenn das blaue Kupferammoniak zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit gesetzt ist, wo durch blau und gelb, grün entstehen würde. Borge's ¹⁾ macht auch hierauf aufmerksam.

§. 38.

Was endlich die, durch nicht arsenigte Säure herbeigeführten Niederschläge betrifft, so würde schon die Schrader'sche Reductions-methode (Siehe diesen Artikel) in jeder Beziehung nähere Auskunft geben, daß bei dem Mangel des grauen Anfluges auch der von arsenigter Säure verknüpft ist. — Das Verhalten der beiden Kupferpräparate mit geringer Abweichung gegen andere Substanzen ist Folgendes:

- a) Mit Zwiebelabkochung wird eine matt lauchgrüne Farbe ohne Niederschlag veranlaßt.
- b) Arsenigte Säure mit Zwiebelabkochung erzeugte augenblicklich einen nicht so lebhaften zeisiggrünen Niederschlag.
- c) Knoblauch-, Petersilien- und Hauslauch-Abkochungen, im

¹⁾ J. H. Kopp's Jahrbücher der Staats-Arzneikunde. 2r Jahrgang. Auch „über eine Vergiftung durch weißen Arsenik.“ Berlin 1818.

nicht concentrirten Zustande, eine lebhaftgrüne Farbe. Ein concentrirter Absud des ersteren bewirkt einen Niederschlag derselben Farbe.

- d) War arsenigte Säure zugegen, dem Verhältniß nach mehr oder minder, einen sehr lebhaft-grünen Niederschlag.
- e) Kaffeeabkochung bekommt für sich eine grünlliche Färbung. In Verbindung mit arsenigter Säure einen zeisigfarbenen Niederschlag.
- f) Theeaufguß und arsenigte Säure bewirken mit dem schwefelsauren Ammoniakalkupfer eine violett-röthliche Färbung ¹⁾.
- g) Wein, in bedeutendem Ueberschuß zu einer Lösung mit arsenigter Säure geseht, wird sodann von diesem Prüfungsmittel blau-schwärzlich, im geringern Verhältniß jedoch grün gefärbt. (Siehe auch Orfila's Handbuch u. s. w.)
- h) Vegetabilische Aufgüsse, in welchen sich alkaloidische Stoffe befinden, sind hier besonders zu berücksichtigen. Der Extractivstoff wird häufig mit dem Kupferoxide gelblich grün gefärbt, in dem befreiten Zustande bläulich.
- i) Bouillon mit arsenigter Säure liefert mit obigem Reagens oftmals nach Verlauf einiger Zeit erst einen schmutzig-grünen Niederschlag.
- k) Gallerte erzeugt im prädomirenden Verhältnisse mit Kupferammoniak und weniger arsenigter Säure einen weißlich-blauen Niederschlag.

¹⁾ Siehe auch Remers Handbuch der gerichtlichen Chemie. S. 617.

- l) Picromel und Galle, verhalten sich neutral.
- m) Käseabklochungen (des frischen Handkäse's) bewirken gewöhnlich eine grasgrüne Färbung; war arsenigte Säure vorhanden, so erfolgt der zeisiggrüne Niederschlag. Borgeß¹⁾ erwähnt schon dieser Erscheinung, indem er auch einen gerichtlichen Fall anführt, wie so leicht hier eine Verwechslung Statt gefunden habe. In Lübbeke (ohnweit Minden) nämlich, wäre beinahe eine Käsehändlerin, nach deren Käse bei einigen Individuen beim Genuße krankhafte Zufälle entstanden waren, in Criminal Untersuchungen verflochten, als man sich zu sehr auf das von Kiel so wichtig erachtete Reagens verlassen hatte.

Borgeß deckte den Irrthum auf. Scherer²⁾ citirt einen andern Fall.

Alle diese thierischen Substanzen stehen jedoch, im Fall sie mit arsenigter Säure gefällt waren, der Reduction nicht im Wege. — Die erhaltenen Niederschläge eignen sich zu dieser Operation besser, wie die mit dem Chamäleon erzeugten, wo das Manganoxidul, welches sich bei längerem Stehen wieder in Oxid verwandelt, den Reductions-Processen hinderlich erscheint.

§. 39.

Auf glühende Kohlen gestreut, verbreitet der arsenikalische Niederschlag den bekannten Knoblauchgeruch. Dieser entsteht aber auch auf erhitzte, nicht kohlenstoffhaltige Körper, wenn irgend ein vegetabilischer oder animalischer Stoff die Verbindung mit eingegangen war, indem sodann vom Drygen der arsenigten

1) In der oben angeführten Schrift. S. 33.

2) Scherer's nordische Annalen der Chemie. Bd. 5. S. 64.

Säure der Kohlenstoff absorbirt wird. Die Verbindung der Knoblauchtheile, gefällt mit dem Kupferammoniak auch ohne weißen Arsenik, giebt einen ähnlichen, täuschenden Geruch, jedoch nur vorübergehend.

§. 40.

Die arsenigt-sauren Salze zeigen dieselben hier genannten Eigenschaften, wie man auch schon bei der Verbindung mit Kali der eben genannten Methode der Auffindung des Giftes hinlänglich erleben kann. — In verschiedenen Fällen scheint die Reaction noch wirksamer von Statten zu gehen.

§. 41.

Die Verbindung des Schwefels mit dem Wasserstoff, die liquide Hydrothionsäure oder auch geschwefeltes Wasserstoffgas, sind vorzüglich von K o l o f f ¹⁾ als Entdeckungsmittel der arsenigten Säure in Vorschlag gebracht worden, und von den Chemikern als vorzüglich gutes Reagens anerkannt. *S a h n e m a n n* und *F i s c h e r* bedienen sich desselben ebenfalls.

§. 42.

P f a f f ²⁾ hält mit Recht den reinen geschwefelten Wasserstoff, so wie derselbe aus dem geschwefelten Eisen mit Salzsäure entwickelt wird, wirksamer, als die *S a h n e m a n n* sche Probestüßigkeit, da dieses letztere Mittel leichter durch die überflüssige Weinsäure zersetzt wird. Man muß reines Wasser mit jenem Gase anschwängern, und dieses Mittel in Anwendung setzen. Alle diese Versuche sind noch heute von (bleibendem) Werthe.

1) In *K o p p s* Jahrbuch der Staats- Arzneykunde. 5 Th. 1812, und in *S c h w e i g e r s* Journal. 7 B. S. 412.

2) Neues nordisches Archiv für Naturkunde. Bd. 1. St. 1. 1807

§. 43.

Faeger ¹⁾ will das Ammoniakalkupfer, hinsichtlich der Wirksamkeit, diesen Prüfungsmitteln zur Seite stellen; auch Pfaff schreibt ihm eigenthümliche Vorzüge zu. Ich bin nicht der Meinung, und vorzüglich bei Untersuchungen solcher Flüssigkeiten, die mit vegetabilischen Substanzen vermengt sind, zeigt sich der geschwefelte Wasserstoff von verschiedenem Werthe.

§. 44.

Bucholz ²⁾ hat über die Empfindlichkeit dieses Reagens Versuche angestellt. Nach ihm wird eine Lösung, worin $\frac{1}{30000}$ arsenigter Säure vorhanden ist, und wo Kalkwasser unwirksam erscheint, noch durch den Schwefelwasserstoff citrongelb gefärbt, wobei sich nach einiger Zeit ein Niederschlag derselben Farbe absondert, in Aetzammoniak lösbar.

Pfaff bestimmt die 100,000fache Verdünnung als das Verhältniß, wobei eine gelbe Farbe entsteht, die durch den Zusatz einer stärkeren Säure, namentlich der Weinsäure (in der Aqua sulphurato-acidula) einen flockigten gelben Niederschlag absondert, der selbst bei 120000facher Verdünnung bemerkbar ist. Meine Versuche bestimmen hier als Grenze = 133760.

§. 45.

Da die in einer Flüssigkeit befindlichen Säuren ebenfalls häufig die Zersetzung solcher Hydro-sulfuren veranlassen, so muß man bei Anwendung derselben ebenfalls genau Acht geben, daß kein Irrthum entstehe. Die größere Uebung wird hier schon ein sicheres Resultat geben, welches darin besteht, daß, wenn ar-

1) Dissertatio inauguralis de effectibus arsenici in varios organismos. Tübingae 1808.

2) Dessen Taschenbuch. 1814.

senigte Säure vorhanden war, der Niederschlag mehr goldfarben erscheint, und im andern Falle ein weißlicher, als Schwefelhydrat erzeugt wird. Uebrigens ist es unbedingt nothwendig, die Reaction einige Zeit sich selbst zu überlassen, da bei hoher Verdünnung des weißen Arsens zuerst die Flüssigkeit zwar rasch gelb gefärbt wird, jedoch erst nach einigen Stunden der Niederschlag sich absondert.

§. 46.

Unter den Verbindungen des Schwefelwasserstoffes mit Kalien zeichnet sich als wirksam das Ammoniacum hydro-sulphuratum aus. Ich erhielt es von vorzüglicher Güte, indem ich 1 Theil der Schwefelblumen (von der freien Säure befreit) mit 6 Theilen Ammoniakliquors digerirte, und so lange geschwefeltes Wasserstoffgas (aus Schwefeleisen mit Salzsäure entwickelt) hinzutreten ließ, bis das Ganze gesättigt war. Auch diese Ammoniakverbindung zeigt sich bei verschiedenen Umständen bei einer Verdünnung der arsenigten Säure mit 120000 des Wassers noch wirksam. Das Schwefelkalium (Schwefelleber) ist zu verwerfen ¹⁾.

§. 47.

Die Reductionsmethode erleidet hier in der That einige Einschränkungen, indem immer ein Theil des Schwefelarsens nebst dem hergestellten Metalle verflüchtigt, und auch der Schwefel in einen freien Zustand versetzt wird. Auch die Probe, den erhaltenen Arsenikschwefel auf glühende Kohlen zu streuen, ist täuschend, indem der Schwefel beim Verbrennen den arsenikalischen Geruch unterdrückt.

1) Vergleiche auch Orfila's Toxicologie. 1 Bd. S. 157.
Es ist erforderlich, daß dies Reagens kein freies Ammoniak enthalte, da sonst der Niederschlag lösbar werden würde.

§. 48.

Das geschwefelte Wasserstoffgas lieferte bei nachstehenden Versuchen folgende Resultate:

- a) Zwiebelabkochung, so wie auch die von den andern Küchengewächsen, selbst Caffee- und Theeaufguß, zeigten keine besondere Eigenschaften.
- b) In Verbindung mit arsenigter Säure konnte man sehr bald das Eigenthümliche derselben gegen obiges Reagens wieder erkennen. Bloß die Abkochungen von Knoblauch, Petersilie und Caffee lieferten hier besonders dunkel goldgelbe Niederschläge.
- c) Die thierischen Substanzen, wie Galle, Eiweiß, Milch, Micromel u. s. w. bewirkten für sich, oder auch mit arsenigter Säure versetzt, keine außergewöhnliche Erscheinungen. Auf gleiche Weise verhielt sich das geschwefelte Ammonium.
- d) So auch zeigt der Wein keine andere Resultate, wenn derselbe nicht zu viel freie Säure enthielt, oder wenigstens in einem solchen Zustande übergegangen ist, daß sich Essigsäure erzeugt haben konnte. Dann freilich kann schon an und für sich eine Zerlegung der Hydrosulphuren entstehen.

Wir ersehen schon aus diesen Versuchen, daß das genannte Prüfungsmittel unter den bisher aufgeführten den ersten Platz verdient, wenn von bestätigenden Reagentien die Rede ist.

§. 49.

Das salpetersaure Silberoxid, *Argentum nitricum*, wurde zuerst von dem Engländer Hume als Reagens auf arsenigte

senigte Säure empfohlen ¹⁾. Koloff ²⁾ erkennt die Wichtigkeit der Arbeiten an, und stellt das salpetersaure Silber dem geschwefelten Wasserstoffgase zur Seite, wenn Ammoniak im gehörigen Verhältnisse mit hinzugesetzt wird.

§. 50.

Pfaff ³⁾ hat über den Nutzen dieses Reagens verschiedene Versuche angestellt, welche mit den meinigen übereinstimmend erscheinen. Marcet ⁴⁾ und Roget beschäftigten sich ebenfalls mit diesem Gegenstande und prüften die Humeschen Resultate.

§. 51.

Man giebt an, daß die arsenigte Säure, mit jenem Silbersalze zusammengebracht, einen gelblichen Niederschlag veranlaßt, der nach Drfila selbst bei hohen Verdünnungen Statt fände. Meine Versuche haben mir bei nicht zu hohen Verdünnungen und bei Anwendung des Silbersalzes im neutralen Zustande (übrigens freier der arsenigten Säure) das Resultat geliefert, daß der (reine) gelbe flockige Niederschlag nicht Statt findet, sondern die Farbe mehr ins bräunliche spielt, auch bei der größeren Verdünnung nur einen bläulich-weißen Schimmer hervorbringt. Ueberhaupt ist dies Silbersalz, für sich allein benutzt, ein immer unsicheres Entdeckungsmittel der freien arsenigten Säure.

Ein ganz anderes Resultat wird indeß gewonnen, wenn man die arsenigte Säure bindet, oder auch gleich bei der Prü-

1) Philosophical Magazine. 1805.

2) Im Almanach für Scheidekünstler. 1815. Köpfs Jahrbücher. VIII. S. 565.

3) Dessen Handbuch. B. 1. S. 255. u. f. w.

4) Annals of Philosophy. Nro. XV. pag. 256.

fung geringe Antheile des Ammoniak hinzusetzt. Die gegenseitige Wechselwirkung findet dann fast momentan Statt, indem ein gelber Niederschlag, oder bei zu hohen Verdünnungen eine anfänglich citron-gelbliche Färbung, aus welcher der Niederschlag sich absetzt, erzeugt wird. Koloff führt hier an, daß $\frac{1}{400000}$ Gran des weißen Arsens noch angedeutet würde, wobei der Niederschlag erst nach einiger Zeit bräunlich wird. — Pfaff bemerkt ¹⁾, daß die arsenigte Säure mit andern Salzen als das Ammoniak verbunden, bei einer Verdünnung = $\frac{1}{100000}$: $\frac{4}{400000}$ wenigstens noch einen bläulichten Schimmer hervorbringe, und durch Zusatz von wenigem Ammoniak gehe derselbe ins Gelbliche über. Marcet bestätigt den Zusatz des Ammoniak als sehr nützlich. Nach ihm soll man an die Oberfläche einer Flüssigkeit, welche den weißen Arsen enthält, ein Glasstäbchen bringen, welches in einer Auflösung von Ammoniak getaucht worden ist, und ein anderes mit salpetersaurer Silberlösung benetzt. Wenn sich beide berühren, so erfolgt ein Niederschlag von lebhaft gelber Farbe, ins Orangegelbe übergehend, welcher sodann im freien Ammoniak wiederum löslich ist. Der Niederschlag ist arsenigt-saures Silberoxid, welches durch Einwirkung des Lichtstoffes eine dunklere Farbe erhält.

Schulze ¹⁾ fand das salpetersaure Silberoxid mit Ammoniak noch bei einer Verdünnung = 1 bis 200000 wirksam, indem hier noch gelbe Färbungen entstehen.

Meine Versuche lieferten mir das Resultat, daß die deutliche Erkennung nur noch bei einer Verdünnung = $\frac{1}{150000}$ statt fand. Nach mehreren Stunden scheidet sich hier ein Nie-

1) Dessen Handbuch. 2 Th. S. 383.

2) Dessen Reagentien. S. 296 u. 297.

erschlag ab, der durch Einwirkung des Lichtstoffes mehr dunkler erscheint.

§. 52.

Die Reaction des Silbersalzes auf phosphorsaure und salzsaure Salze ist bekannt. Obgleich die Verbindung der Salzsäure noch durch jenes in einem sehr hohen verdünnten Zustande (man rechnet, daß eine Lösung, worin $\frac{1}{10}$ salpetersaures Silber befindlich ist, noch eine verdünnte salzsaure Natronlösung = 10000 anzeigt) ausgemittelt wird, so ist hier vorzüglich zu bemerken, daß

- 1) das arsenigt-saure Salz, wenn es etwa mit jenen verwechselt werden sollte, doch bei einer solchen Verdünnung nicht angezeigt,
- 2) die entstandene Trübung, durch das erzeugte salzsaure Silberoxid veranlaßt, erst weiß und durch den Lichtstoff röthlich gefärbt wird.
- 3) Bei einer Verdünnung, wo das Auffammeln des Niederschlags geschehen kann, die Reductionsmethode das Weitere aufhellen wird.

Die phosphorsauren Salze verhalten sich anders. Bei einer 20000fachen Verdünnung, das Maximum der Anzeige durch das Silbersalz, entsteht eine weißliche Trübung, und bei einer 100fachen geht der anfangs weiße, käseartige Niederschlag rasch ins Gelbliche und Bräunliche über. Je mehr nun das phosphorsaure Salz verdünnt ist, um desto minder ist die gelbe Farbe, also, wenn noch das arsenigt-saure Silber mit gelber Farbe erkannt wird, hört schon die weiße Trübung bei den phosphorsauren Salzen auf. Vegetabilische Substanzen, ihre Abkochungen, verursachen hier keine abweichende Resultate.

§. 53.

Wird eine Lösung von salpetersaurem Silberoxide ange-

wandt, die freie Salpetersäure enthält, so findet ohne Zusatz von Ammoniak keine Reaction Statt, indem das arsenigt-saure Silberoxid in Salpetersäure wieder löslich ist.

§. 54.

Die Einwirkung des Silberfalzes mit Ammoniak auf verschiedene andere vegetabilische und thierische Substanzen ist hier zu bemerken, da sie vielleicht hin und wieder zu Irrthümern Veranlassung geben könnte:

- a) Mit Zwiebelabkochung wird eine weiß-gelbliche Trübung erzeugt.
- b) Knoblauch-, Petersilien- und ähnliche Abkochungen erhalten dadurch eine weingelbliche Färbung ohne Niederschlag.
- c) Arsenigte Säure nebst Knoblauch bewirkt mit diesem Prüfungsmittel einen dunkelgelben Niederschlag.
- d) Petersilien- und Zwiebelabkochung mit arsenigter Säure werden dagegen citronengelb niedergeschlagen.
- e) Theeausguß und arsenigte Säure erhalten einen Niederschlag von weiß-gelblicher Farbe, der durch den Lichtstoff bald schwärzlich erscheint.
- f) Kaffee und weißer Arsenik werden (auch schon durch bloßes Silberfalz ohne Zusatz des Ammoniaks) dunkelgelb gefällt.
- g) Nach Drfila wird ein Gemenge von 10 Theilen Wein und 1 Theil gelöster arsenigter Säure durch das salpetersaure Silber weiß gefällt. Auch findet dasselbe bei einem Verhältnisse von 10 zu 7 statt. (Auch Ammoniak im geringern Ueberschuß bewirkt hier ein ganz anderes Resultat, nämlich die gelbe Färbung des Niederschlags.)
- h) Die thierischen Substanzen, namentlich Galle, Milch, Picromel, Eiweiß u. s. w. mit arsenigter Säure in Verbindung gesetzt, bewirken durch das salpetersaure Silber

die Absonderung des weißen, wenigstens ins Graue übergehenden Niederschlags; auch durch Zusatz von Ammoniak wird der reine citronengelbe Niederschlag nicht erhalten.

§. 55.

Aus den hier angeführten Thatsachen ersehen wir im Ganzen, daß das salpetersaure Silber für sich und auch mit Ammoniak, nur als ein bestätigendes Mittel auf arsenigte Säure betrachtet werden kann. Ich verweise hier auch noch auf das Verhalten gegen andere metallische Stoffe (z. B. des Brechweinsteins) unter gewissen Umständen, welches leicht zur Verwechslung mit Arsenik Veranlassung geben könnte. Dieses ist gehörigen Orts beschrieben.

§. 56.

Unter einem eigenen Abschnitte werden wir nun die Art und Weise angeben, wie die Ausmittelung der arsenigten Säure aus dem Inhalte des Magens u. s. w. Statt findet. Die Zusammenstellung der einzelnen Versuche wird für den practischen Arbeiter ein größeres Interesse erregen.

§. 57.

Unter den Methoden zur Auffindung des genannten Giftes bezeichnen wir hauptsächlich diejenige von Hahnemann ¹⁾, Rose ²⁾, Roloff ³⁾, Fischer ⁴⁾, Monheim ⁵⁾.

Hahnemann schreibt vor, die im Magen enthaltenen

1) Im a. Werke.

2) In Gehlens Journal für Chemie und Physik. 2 Band. S. 665.

3) In Kopp's Jahrbuch der Staatsarzneikunde. 5 Th.

4) N. W. Fischer, de modis arsenici etc. 4. Breslau 1812.

5) Monheim's praktische Versuche über diesen Gegenstand habe ich im Nachtrage erörtert.

Substanzen mit Wasser anhaltend zu kochen, die Flüssigkeit zu filtriren, wenn sie acide oder kalisch ist zu sättigen, und sodann als Prüfungsmittel das Kalkwasser, Kupferammoniak und geschwefelten Wasserstoff anzuwenden. Von der Reduction des Arseniks u. s. w. ist nicht die Rede.

Rose erkannte das Mangelhafte der Untersuchungsmethode des Hahnemann, und schlug vor, im Fall die Flüssigkeit des Magens nichts Verdächtiges enthält, diesen Theil selbst in Stücke zu zerschneiden, und unter Zusatz von 2—4 Drachmen kaustischem Kali mit reinem Wasser zu kochen, da nur das Kali eine völlige Befreiung der arsenigten Säure von der thierischen Substanz bewerkstelligen kann. Man filtrirt nun das Fluidum, dessen Farbe mehr oder weniger dunkel ist, und fügt so lange Salpetersäure hinzu, bis die Farbe hellgelb erscheint, wobei das Oxygen der Salpetersäure den animalischen Stoff zerstört, und zugleich mit dem Kali eine Vereinigung eingeht. Gewöhnlich ist ein Ueberschuß der Salpetersäure vorhanden, weshalb wiederum während des Kochens kohlenstoffsaures Kali zur Neutralisation zugesetzt werden muß. Die filtrirte und erkaltete Flüssigkeit wird durch frisches Kalkwasser gefällt, wobei der arsenigt- (auch theilweise durch den Sauerstoff der Säure erzeugte arsenik-) saure Kalk gut ausgeföhrt und getrocknet wird. — Es wird nun mit einem halben Theil Boraxsäure der Sublimation unterworfen. Rose erhielt hier noch $\frac{1}{8}$ Gran Arsenik angezeigt.

Koloff bestimmt die gefonderte Untersuchung des Magens und der darin gefundenen Substanzen. Nach ihm soll man erst Salpetersäure und dann kaustisches Kali anwenden, also die umgekehrte Methode.

Statt des Kalkwassers schreibt er zur Fällung Schwefelwasserstoff vor, und will aus der gebildeten Arseniksulfure die

Reduction geschehen lassen. Nach mehreren Versuchen lieferten ihm 2, 25 Gran der Schwefelverbindung 0, 125 metallisches Arsenik, also nur $\frac{1}{20}$ vom Gewichte des Niederschlages.

Fischer hat verschiedene Operationen aufgezeichnet.

- a) Nach der Rose'schen Methode die Abkochungen zu unternehmen, und dann die erhaltene Flüssigkeit mit Kalkwasser, geschwefeltem Wasserstoffgase, Kupferammoniak und mineralischem Chamäleon (wo die uns bekannten Erscheinungen Statt finden) zu behandeln.
- b) Einen andern Theil der Flüssigkeit mit Kalkwasser zu versetzen und den Niederschlag nach Rose's Methode der Sublimation zu unterwerfen.
- c) Einen andern Theil der Flüssigkeit der Wirkung der voltaischen Säure auszusetzen.
- d) Zu beobachten, ob das in beiden letztern Fällen reducirte Metall auf Kohlen (oder auf heißes Blech) einen Knoblauchgeruch verbreitet.

Anmerkung. Ueber die Reduction des Arsenikmetalles durch den Galvanismus habe auch ich Versuche unternommen, die mir ein schönes Resultat ergaben, und wobei es nicht einmal nothwendig ist, verstärkte galvanische Ströme mit dem Dribe in Verbindung zu setzen, wenn man sich Zeit zur gehörigen Einwirkung nimmt.

Nach Fischer soll man eine an beiden Enden offene Glasröhre an einer Seite mit Blase verbinden, und nun flüssige arsenigte Säure hineinschütten. Diese Röhre soll in ein Gefäß, welches wenig gefäuertes Wasser enthält, gesetzt werden. Mit diesem Letzteren kömmt der positive Pol der Säule in Berührung, während in der Röhre selbst der negative Pol des andern Drathes (rein polirt) gesetzt wird. Nach Verlauf (einiger Zeit, gewöhnlich 36 — 48 Stunden bei sehr verdünnter Arsenik-

lösung) findet man, daß das Ende des negativen Drathes mit einer weißlich-metallischen Kruste überzogen ist. Fischer fand durch eine Säule von 50 Plattenpaaren, einen Zoll im Durchmesser, noch die Reduktion möglich, wenn $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{10}$ Gran weißen Arseniks vorhanden war. Der mit der metallischen Substanz versehene Drath erhitzt, läßt den Knoblauchgeruch verrathen. Durch Hülfe der Lupe kann man das krystallinische Gefüge leichter erkennen.

Jaegers Versuche fielen (schon früher angestellt) nicht immer glücklich aus, indem derselbe beide Enden in die liquide arsenigte Säure leitete.

Meine angestellten Versuche ergeben, daß es allerdings nothwendig sey, einen gewissen Grad der Verdünnung des Wassers (zur Säuerung) zu berücksichtigen, wie auch die Stellung der beiden Pole Einfluß auf das vollkommene Gelingen hat. Die in Tafel I. erfolgende Zeichnung versuche die nähere Aufhellung, da vielleicht die bloße Beschreibung noch einiges Dunkel zurücklassen möchte. Man wird aus derselben sehen, daß ich die Stellung der Glasröhre in dem theilweise mit gesäuertem Wasser gefüllten Cylinder verschiedentlich wählte. — Das gesäuerte Wasser (1 Theil Salzsäure zu 200 Theilen Wassers) wird bis zum Punkte x. x. im Cylinder gegeben. Die Glasröhre p. kann übrigens beinahe mit der liquiden arsenigten Säure gefüllt seyn, wobei das Ende des negativen Draths o. oben bei m. mit einem durchbohrten Kork besefliget ist; die Glasröhre p. dagegen durch einen auf dem Cylinder befindlichen Deckel, welcher in der Mitte eine Höhlung besitzt, durchgeht, und so fest gehalten wird. Das positive Ende des Drathes n. muß in vertikaler Richtung mit dem Ende desjenigen von o. angebracht werden. Man bezweckt dies, wenn die letzten Glieder des Poles nicht beweglich, sondern in der bezeichneten Richtung erscheinen.

Nach den Gesetzen des Galvanismus wird man schon nach einigen Stunden die Entwicklung von Zynen am + Pole bemerken, während am — Pole sich nach und nach das reducirte Arsenik absetzt ¹⁾.

S. 58.

Um Wiederholungen zu vermeiden, will ich anführen, daß es mir stets practisch schien, die Wbse = Fischer'sche Methode zur Ausmittelung der arsenigten Säure zu befolgen. Man muß darauf Acht haben, die innern Wände des Magens und Zwölfsfingerdarms, dessen Inhalt ebenfalls zur chemischen Analyse wie bekannt benutzt wird, gehörig zu untersuchen, ehe an ein Zerklleinern jener thierischen Theile gedacht wird, ob man nicht noch Theilchen des weißen Arseniks mittelst der Lupe darin entdecken und absondern kann, da es sodann mit der Darstellung des Corporis delicti wieder schwierig ist. Gewöhnlich findet dann auch eine Entzündung an solchen Stellen Statt. Durch Abspülen und nachherigen Schlemmen gelingt es oftmals, die metallische Substanz rein zu erhalten, indem ja die Vergiftungen häufiger mit concreter als flüssiger arsenigter Säure geschehen. Die erhaltene weiße Substanz wird mit Wasser gekocht, und die filtrirte Flüssigkeit der Prüfung mit der bekannten Reagenzation unterworfen, nachdem dieselbe in zwei gleiche Hälften getheilt war, wobei die andere Hälfte mit Kalkwasser zur Fällung und Benützung des Niederschlages zur Reduction dienen muß. Auch die erhaltenen Niederschläge der ersten Hälfte müssen mög-

1) Buchner (dessen Toxicologie S. 410.) bemerkt, daß man das Gas, welches etwa bei dieser Operation entwickelt wird, sammeln müsse, da es Arsenikwasserstoffgas sey, und so oftmals ein Theil des Arseniks verloren gehe, was in quantitativer Hinsicht wohl zu berücksichtigen ist.

licht zur Reduction und Behandlung eines Theils des Metalles auf ein heißes Blech, um den Knoblauchgeruch wahrzunehmen, benutzt werden.

Die flüssigen Substanzen des Magens und Zwölffingerdarms werden auf bereits erörterte Weise in Porcellan-Gefäße unter Zusatz von reinem Wasser und Aegkalis (die anzuwendende Menge dieses Letzteren ergibt sich aus der Flüssigkeit, der Brennung der fettartigen Theile u. s. w. von selbst) gekocht und nachher in der Siedhize bis zum geringen Ueberschuß reine Salpetersäure hinzugesetzt, die gewöhnlich eine hellere Färbung der Flüssigkeit verursacht, und dann wiederum reines kohlenstoffsaures Kali hinzugesetzt, um die Sättigung zu veranlassen. Man filtrirt nun die Lauge und behandelst die rückständigen Theile gewöhnlich noch einmal mit der Hälfte jener Stoffe, und filtrirt diese zweite zur Ersten, wobei man jedoch auch den Rückstand einstweilen aufbewahrt. Warum? wird in einem der nachfolgenden Paragraphen gemeldet werden. Dann dampft man die filtrirte Lauge (nach Befinden der Concentration) mehr ein, theilt sie in verschiedene Hälften, und unternimmt wie oben, sowohl in qualitativer wie auch in quantitativer Beziehung die Untersuchung, wobei als Hauptproceß, um das Corpus delicti darzustellen, die Reduction nicht verabsäumt werden darf.

§. 59.

Es ist für den gerichtlichen Arzt sehr nothwendig, im Fall bei einem vergifteten Individuum Erbrechen voranging, (hierüber ein Weiteres in Dr. f. l. a.'s Handbuche) sich dieser Substanz zu bemächtigen, und auch von den Chemikern einer Analyse zu unterwerfen. Häufig kann man schon durch bloßes Schlemmen mit reinem Wasser den arsenikalischen Körper hier erhalten. Man verabsäume dann nicht, das abgessene Wasser (mit den ausgebrochenen Substanzen) gleich zur Abkochung zu benutzen.

§. 60.

Würde dieses Erbrechen und die arsenigte Säure wegzuschaffen, mit Brechweinstein veranlaßt, so muß man wohl auf die Erscheinungen Acht haben, die mittelst der Reagentien auf weißen Arsenik, in der nachfolgenden auf bereits bekannte Art und Weise erhaltenen Lauge, Flüssigkeit u. s. w., da sich auch jenes Spiegglanzpräparat in ihnen befindet, herbeigeführt werden. Ich habe die vorzüglichen Eigenschaften des weißen Arseniks in Vergleich anderer Substanzen noch in einer Tabelle am Schlusse der Arsenikalien nachhaft gemacht, sonst auch bei den einzelnen metallischen Stoffen näher erörtert. Wir finden hier oft in physischer Hinsicht übereinstimmende Resultate, wo die Niederschläge zu Verwechslungen Veranlassung geben können. Da der Quecksilbersublimat auch zu jenen gehört, so ist ebenfalls das Verhalten derselben zu den Reagentien der arsenigten Säure berücksichtigt.

§. 61.

Ohne mich auf den Nutzen der Hydrosulfuren in therapeutischer Hinsicht bei Arsenik-Vergiftungen mehr einzulassen, da dieses außer meinem Gesichtskreise ist, will ich nur bemerken, daß dieselben sehr häufig als Gegenmittel im Anfange gegeben werden. Bei der Obduction muß man nur diesen Körper (den gebildeten Schwefelarsenik) sorgfältig sammeln, (so auch, wenn derselbe durch ein Brechmittel veranlaßt, vom Individuo ausgeworfen war) und näher prüfen. Theilweise kann man ihn mit Kohle der Reduction unterwerfen, sonst jedoch das von Klaproth angegebene Verfahren zur Analyse beobachten. Diese Arseniksulfure wird mit dem zwölffachen Gewichte einer reinen Salpetersäure von 1, 225 sp. G. in einer Phiole so lange gesiedet, bis kein salpeterhalbsaures Gas entwickelt wird. Durch diese Operation hat der Sauerstoff, sowohl den Schwefel wie den

Arsenik in vollkommene (leicht lösliche) Säuren verwandelt. Die Schwefelsäure wird zuerst durch essigsauren Baryt abgetrennt und die abfiltrirte Flüssigkeit nebst Ausschüßwasser mit salpetersaurem Bleioride behandelt, wobei arseniksaures Blei gebildet wird.

Dieses Letztere wird sodann vorsichtig durch die quantitative Menge Schwefelsäure zerlegt ¹⁾, der Niederschlag (Schwefelsaures Bleiorid) abfiltrirt, ausgekocht, und die durchfiltrirte Flüssigkeit mit Kali gesättigt, wobei nun essigsaures und arseniksaures Kali entsteht. Letzteres wird leicht durch Reagentien entdeckt. Namentlich bildet

- a) salpetersaures Silberoxid bis zu 10000facher Verdünnung eine rothbraune Farbe und späterhin Niederschlag.
- b) Salpetersaures Eisenoxid bis zur 20000fachen Verdünnung, arseniksaures Eisenoxid, im Ammoniak und stärkeren Säuren löslich.
- c) Salpetersaures Quecksilberoxidul erzeugt einen gelblich weißen Niederschlag bis zu 10000facher Verdünnung, als arseniksaures Quecksilberoxidul ²⁾.

§. 62.

Durch das Köchen der, mit weißem Arsenik vermengten Substanzen mittelst Salpetersäure nach K o l o f 's Methode kann es geschehen, daß auch hier schon vollkommene Arseniksäure erzeugt wird, und man muß daher Acht haben, in diesem Falle die Erscheinungen wohl zu unterscheiden. Bei der der R o s e :

- 1) 100 Theile arsenigsaures Blei enthält 35,6 Arseniksäure nach K l a p r o t h 's Untersuchungen.
- 2) Ein Weiteres über Arseniksäure und deren Salze, besonders in Beziehung auf M o n h e i m 's Versuche, sehe man am Schlusse dieses Buches im Nachtrage.

schen Methode hat man dies nicht zu befürchten. Die Niederschläge durch Silber und Eisensalze mit der vollkommenen Arseniksäure dargestellt, können sehr gut auf Reduction des Metalls benutzt werden.

Schwierig ist dieses mit den Quecksilberverbindungen, da dieses Metall sich theilweise mit verflüchtigt.

§. 63.

Der Reductionsmethode haben wir wiederholt Erwähnung geleistet. Am sichersten kann dieses aus dem arsenigtfauren Kalke vorgenommen werden. Dieser Letztere wird nach gehörigem Auslüssen getrocknet, sodann mit dem vierten Theile seines Gewichtes gut ausgeglühten Kohlenpulvers und dem achten Theile Boraxsäure in einer an beiden Enden verschlossenen Glasröhre nach und nach erhitzt, bis in dem kältern Räume der Röhre sich ein grauer metallischer Anflug sammelt, der eine Verbindung des reducirten Metalles mit Suboxide ausmacht. Aus den Arseniksulfuren ist, wie schon erwähnt, die Darstellung schwieriger, indem sich ein Theil derselben mit sublimirt.

Es gelingt hier besser, wenn man die Sulfuren mit gleichen Theilen verwitterten Natrons und $\frac{1}{3}$ Kohlenpulver vermengt. Dabei wird Schwefelnatron und Kohlenensäure erzeugt, die ein Berspringen der Glasröhre veranstalten kann, wenn man die Erhizung nicht nach und nach vornimmt. — Anzurathen ist es, um ein sicheres Resultat zu erhalten, wie es bei den gerichtlichen Untersuchungen nothwendig ist, sich dazu besonders kleiner Geräthschaften von Glas zu bedienen, die man so sehr billig verfertigen lassen kann. Nachstehende Einrichtung fand ich am zweckmäßigsten. (Siehe Tafel 2.)

Der Kolben a. wird, nachdem er bis zu einem Vierteltheile mit der schwarzen Substanz angefüllt ist, auf den bekannten Ringapparat gesetzt, und nun der Helm b., woran die Röhren

c. befestiget, ausflüßt. Diese Letztere wird mit einer andern Röhre d., deren unterer Schenkel in eine hydrargyro-pneumatische Wanne führt, in Verbindung gesetzt. Sobald man nach und nach durch die Lampe p. den Kolben erhitzt, wird sich die metallische Substanz im Helme ansetzen, und das sich entwickelnde Kohlenstoffsaure Gas im Recipienten x. ansammeln. Nach vollendeter Operation kann man das Corpus delicti leicht vorzeigen, ohne eine Zertrümmerung des Apparates vorzunehmen.

Man muß nur Acht haben, den Hals des Kolbens, nachdem die Masse hineingeschüttet worden ist, wiederum zu reinigen, so auch die Erhizung nach und nach vorzunehmen. Diese Letztere braucht übrigens nicht so stark zu seyn, als wenn Sauerstoffgas auf bekannte Weise aus dem rohen Quecksilberoxide entwickelt wird. — Die Arseniksulfuren, wenn sie mit Kalien zusammengeschmolzen werden, bewirken nur leicht ein Zerspringen des Glasapparats, deßfalls ist auch schon der arsenigsaure Kalk zu den Reductions-Processen in Vorschlag zu bringen.

Uebrigens kann man kleine Quantitäten des arsenigsauren Kalles schon rasch zur Reduction befördern, wenn man dieselben in ein Uhrglas (von gleichförmiger Stärke) bringt, und ein anderes darüber deckt, sodann nach und nach erhitzt. In diesem Falle ist es zweckmäßig, statt der Kohle etwas Del anzuwenden, da die Erhizung dann minder heftig zu seyn braucht.

§. 64.

Daßjenige, was wir über die arsenigte Säure chemisch erwähnt haben, gilt auch von den uns bekannten Verbindungen derselben mit den Kalien und andern basischen Körpern, welche auf bekanntem Wege durch Hülfen der angeführten weißen Reagentien zerlegt werden können. Zu bemerken ist hier jedoch, daß bei diesen Salzen

- a) die Hydrothionsäure nicht so eine Veränderung darin hervorbringt (neutralen Salzen), wie bei der arsenigten Säure allein, sondern der Zusatz irgend einer stärkeren Säure den Niederschlag von citronengelber Farbe erst erfolgen läßt.
- b) Salpetersaures Silberoxid wirkt hier schon ohne Zusatz des Ammoniak (wiewohl nicht so kräftig), indem es das Kali- und Natronsalz zersetzt. Leichter geschieht die Zersetzung mit arseniksaurem Ammoniak. Während, meiner Beobachtung zufolge, bei den erst genannten Salzen im Durchschnitt bei einer Verdünnung = 50000 des arsenigsauren Kalis oder Natrons der gelbe Niederschlag erfolgt, geschieht dies beim Ammoniak noch bei derjenigen = 66, 800. So wie Koloff $\frac{1}{400000}$ anführt, findet jener nicht mehr Statt, sondern höchstens noch ein geringes Schimmern von opalisirender Farbe. Die Anfangs citronengelben Niederschläge nehmen auch durch längere Einwirkung des Lichtstoffes eine ins Bräunliche und Schwarze übergehende Färbung an.

§. 65.

Wir haben nun noch Einiges über die Ausmittelung der arsenigten Säure im freien und gebundenen Zustande zu erörtern, wobei wir den Leser weiter oben, wo von der Rose-Fischer'schen Methode die Rede war, zurückführen wollen. Buchner ¹⁾ scheint mit Zier ²⁾ dahin einverstanden zu seyn, daß die Anwendung des Aetzkalis sowohl, wie auch der Salpetersäure manchen Nachtheil bei der Analyse herbeiführen

1) Dessen Lexicologie. S. 409.

2) Zier de investigando Deut-oxido arsenici in cadaveribus animalium veneno interfectorum. Heidelb. 1819.

könne. Hinsichtlich des Kalis wäre zu bemerken, daß wenn keine arsenigte Säure, jedoch irgend ein anderes metallisches Gift, z. B. Sublimat, Brechweinstein u. s. w. vorhanden sey, dieses Letztere leicht bei dem ersten Auskochen mit Kali aus dem gelbsten Zustande in Form des Quecksilber- und Spießglanzortides u. s. w. abgeschieden und dadurch den weitem Nachforschungen entgehen könne, wenn nicht späterhin etwa Salpetersäure im prädominirenden Zustande zugesetzt würde, um die metallische Substanz von neuem zu lösen. Die Salpetersäure habe hier das Angenehme (wie auch schon Noloff bemerkt, der dieselbe gleich Anfangs zum Auskochen der thierischen Substanzen vorschlägt) daß solche fremdartige metallische Substanzen gleichfalls mit gelöst würden, ohne daß die größere Reaction auf beigemengte thierische Substanzen wie Fett, Faserstoff, Eiweißstoff, Schleim u. s. w. erfolge, wie auch bei dem Kali Statt fände, welches Letztere nun weit mehr davon löse und seifenähnliche Massen erzeuge. Dieses Letztere ist zwar in der Ordnung, doch Anfangs bei der Operation, wenn arsenigte Säure vorhanden gewesen, nur wünschenswerth, da das Kali ebenfalls dieselbe weit stärker löst, wie die Salpetersäure, und zugleich jene Seifen u. bilden muß, um das Einhüllungsmittel des Arseniks zu zerstören.

Die nachfolgenden Antheile Salpetersäure heben ja dieses Verhältniß ganz auf, und außerdem ist der Zusatz des Aetzkalis gleich Anfangs auch nach der Menge der vorhandenen thierischen fremdartigen Substanzen zu bestimmen. Was übrigens den Satz betrifft, daß nicht arsenikalische Körper gleich Anfangs durch das Kali gefällt werden können, so will ich dieses durchaus nicht in Abrede stellen, und habe auch schon früher bemerkt, daß der Rückstand von der Abkochung, sey es nun noch von dem Contentis oder anderer Form, sorgfältig geprüft werden muß,

muß, wenn man es für nöthig erachtet. Wäre z. B. Spießglanzoribul (aus dem Brechweinstein) vorhanden, so könnte man dasselbe mit Salzsäure behandeln und nun so weiter verfahren, wie wir bei der Abtheilung jener Substanzen selbst erörtern werden. Hier glaubt eine sichere Methode zu geben, wenn man nach ihm den Inhalt des Magens zuerst mit einer hinreichenden Menge Wassers verdünnt, und den flüssigen Antheil durch ein feines Haarsieb seihet, welches Fluidum sodann mit Reagentien geprüft wird; so auch den Rückstand entweder mit bloßem Wasser kocht, oder wenn diese Operation noch keinen glücklichen Erfolg verspricht, mit $1\frac{1}{2}$ Unzen essigsauren Kali und überflüssiger Essigsäure nebst Wasser auskocht, und nach dem Filtriren die Flüssigkeit wie bekannt prüft. Hier fand durch Versuche, daß 1 Theil weißen Arsens in 3 Theile essigsauren Kalis mit nur wenigem Wasser gesotten, lösbar sind.

Sahnemann hat bekanntlich schon die erste Methode, das Sieden mit einfachem Wasser, vorgeschlagen. Das Unzweckmäßige ist längst durch Rose, Koloff u. a. anerkannt. Meinen Versuchen zufolge bietet die Anwendung des essigsauren Kalis dennoch wieder das Unangenehme dar, daß die Substanzen, welche die arsenigte Säure umhüllt halten, nicht vollständig davon getrennt, und dieses nur durch den Proceß der Saponification bewerkstelliget werden kann. Man befolge daher nur immer die Methode, durch Abspülen sich gleich Anfangs der etwa vorhandenen konkreten arsenigten Säure zu bemächtigen, diese für sich zu untersuchen und dann, wie angegeben, zu verfahren, jedoch ein Augenmerk auf den Rückstand nach der Behandlung mit Kali zu richten, und denselben besonders zu untersuchen. —

Die Methode der Untersuchung eines solchen Rückstandes habe ich näher bei Quecksilber-, Kupfer-, Bleizucker-, Spießwitting u. s. w.

glanzsalzen u. s. w. angezeigt, wobei, wie auch oben bemerkt wurde, das Verhalten im Vergleich der arsenigten Säure näher auseinandergesetzt ist, um mögliche Irthümer zu vermeiden. Zu diesem Ende weise ich auch auf die hinten angehängten Tafeln hin, die bei den Hauptsachen wenigstens eine leichtere Uebersicht gewähren.

§. 66.

Die Arsenikssäure, *acidum arsenicum*, als vierte Oxydationsstufe des Arsenikmetalls, enthält in 100 Theilen:

	Berzelius.	Bucholz.	Richter.
Arsenik	65, 30.	72.	74, 09.
Drygen	34, 70.	28.	25, 91.
	Proust.	Thomson.	
Arsenik	65, 4.	65, 62.	
Drygen	34, 6.	34, 38.	

Angaben, die außer denen von Bucholz und Richter ziemlich übereinstimmend sind. Die Arsenikssäure erscheint als eine weiße, feste, geruchlose Masse von 3, 391 sp. G. Sie röthet das Lackmuspapier, ist leicht löslich in Wasser, zerfließt an der Luft und besitzt einen sehr sauren ägenden Geschmack, wobei sie sehr zerstörend auf die thierische Deconomie wirkt. — Sie ist bei weitem feuerbeständiger, als die andern Arsenikverbindungen, und nur bei fortgesetzter Erhöhung der Temperatur wird sie dadurch verflüchtigt, daß sie sich in Drygen und arsenigter Säure zerlegt. Beim Schmelzen greift sie die irdenen und gläsernen Geräthschaften sehr an.

§. 67.

Das Kalkwasser bewirkt mit dieser Säure einen weißen Niederschlag zu arseniksaurem Kalk, bei einer 60fachen Verdünnung, die meinen Versuchen zufolge dieses Verhältniß übersteigt. In 100 Theilen des noch wasserhaltigen Niederschlages

sind nach Berzelius 50, 90 Arseniksäure, 25, 18 Kalk und 23, 92 Wasser enthalten, welche Angabe mit der von Bischof, sowohl des künstlich erzeugten arseniksauren Kalkes, wie auch des natürlichen Pharmakolithes, beinahe übereinstimmend ist.

§. 68.

Der arseniksaure Kalk, auf bekannte Weise mit $\frac{1}{8}$ Kohlenpulver und Borarsäure erhitzt, wird ebenfalls in kohlensauren Kalk und Arsenik-Metall zerlegt, weshalb man diesen Reductionsprocess, wenn die Vergiftung mit Arseniksäure Statt gefunden haben sollte, ja nicht versäumen muß.

In Beziehung der bei der arsenigten Säure angeführten Erscheinung mit den Abkochungen vegetabilischer Substanzen, will ich bemerken, daß dasselbe auch hier bei der Arseniksäure gilt, jedoch indem der weiße Niederschlag mehr in die Augen fällt.

§. 69.

Das Barytwasser bildet vorzüglich dann rascher einen Niederschlag, wenn die Arseniksäure vorher in einem neutralen Zustande mit Kali versetzt war, wobei sodann arseniksaurer Baryt erzeugt wird, der getrocknet nach Berzelius aus 42, 95 der Säure und 57, 05 Barytes besteht, und ebenfalls durch Kohle zerlegt werden kann. Für sich angewandt, ist dieses Reagens weniger wirksam, als das vorige.

§. 70.

Das mineralische Chamäleon bewirkt hierbei ganz andere Erscheinungen, als bei der arsenigten Säure. Nämlich die, wie andere freie Säuren, indem die Farbe sogleich Anfangs ins Cochenillrotte übergeht, jedoch nach längerer Einwirkung bräunlich wird, indem sich auf Kosten des mehr oxidirten Eisens schwefelsaures Manganoxidul erzeugt.

§. 71.

Das Ammoniakalkkupfer bewirkt mit dieser Säure keinen grünen, sondern einen hellbläulichen Niederschlag, als arsenik-saures Kupferoxid, und ist daher vorzüglich abweichend im Vergleich der arsenigten Säure. In Verbindung mit einigen grüncfarbenden Vegetabilien könnte zufällig die Farbe mehr verändert werden, doch habe ich diese beiden oben genannten Körper nicht beobachtet.

§. 72.

Die Hydrothionsäure und ihre Verbindungen liefern andere Erscheinungen. Es setzt sich nach längerer Zeit ein feiner, weißer Niederschlag ab, der reines Schwefelhydrot ausmacht. Ist jedoch noch spurweise arsenigte Säure vorhanden, so wird die Färbung citron-gelb. Nach Pfaff soll die vollkommene Oxi-dation des Arseniks oft schwierig seyn, was ich jedoch nicht gefunden habe.

§. 73.

Ist Arseniksäure in irgend einer Flüssigkeit mit Grund zu vermuthen, so experimentirt man sicherer, wenn man dieselbe zuvor mit Kalien sättiget, und sodann die Reagentien anwendet. Im neutralisirten Verhältnisse wirken nämlich verschiedene Reagentien wei sicherer darauf, wiet im isolirten Zustande der Säure.

§. 74.

Eben so arsenik-saure Salze. Salpetersaures Silberoxid bewirkt hier bis zur 1000fachen Verdünnung noch die Erscheinung einer rothbraunen Farbe, (arsenik-saures Silberoxid,) die unter allen Verhältnissen Statt findet, selbst, wenn die oben bei der arsenigten Säure genannten fremdartigen Körper zugegen seyn sollten.

§. 75.

Eisenoxidsalze, namentlich salzsaures Eisenoxid, liefert noch bei einer Verdünnung = 20000 eine weiße Trübung durch arseniksaures Eisenoxid. Ich fand die Grenze, wo man noch ein Auffammeln des Niederschlages bewirken kann, = 15000.

§. 76.

Salpetersaures Quecksilber = Dridul bewirkt noch einen gelblich = weißen Niederschlag bei einer 10,000fachen Verdünnung. Dieses Prüfungsmittel kann jedoch nur als bestätigend angesehen werden, da so viele andere Körper zerlegend auf obiges Salz wirken.

§. 77.

Schon oben bemerkte ich, daß wohl neben arsenigter Säure die Arseniksäure dadurch in irgend einer Flüssigkeit vorhanden seyn könnte, wenn dieselbe mit Salpetersäure gesotten wird, da diese theilweise den weißen Arsenik zu oxidiren vermag. Man muß daher bei criminellen Fällen hierauf seine Aufmerksamkeit richten.

§. 78.

Die Verbindungen des Arseniks mit dem Schwefel, welche allerdings nach *Renault's* Versuchen, künstlich dargestellt, tödtlich auf den thierischen Organismus wirken, weshalb man auch Zweifel in die gegenwirkende Kraft der Hydrosulfuren gesetzt hat, haben wir bereits in Betreff der auf jenen Wegen erhaltenen, verschiedentlich oben gedacht, zumal, was die Untersuchungen derselben anbelangt, wenn vielleicht die Masse durch Erbrechen oder nach einer Section gefunden ward. Wir kennen ihrer im natürlichen Zustande zwei Arten, den natürlichen Spermert (gelben Schwefelarsenik) 60, 92 Arsenik = Metall und 3908 Schwefel, ferner den rothen Schwefelarsenik

(Realgar) aus 70 04 Metall's und 29 96 Schwefels ¹⁾. Ueber ihre Wirkungen sind die Meinungen getheilt; Einige glauben, daß der künstlich erzeugte schon bei geringeren Dosen tödtlich, Andere dagegen, daß der natürliche bei stärkeren Gaben selbst nicht so schädlich wirken ²⁾ ³⁾. Dies ist *Renault's* und *Hoffmann's* ⁴⁾ Meinung. Nach Ersteren können Thiere Zr und mehr desselben verschlucken, während bei dem künstlichen schon etliche Gran tödtlich wirken. Für uns, bei der Tendenz dieses Werkes hauptsächlich nur das Chemische zu berücksichtigen, ist es Zweck, ein Augenmerk darauf zu richten, warum die Wirkung so verschieden ist, und man kann meiner Meinung zufolge nur die Cohäsion der einzelnen Theile beider Producte in Vergleich stellen. Bei dem künstlichen ist die Mischung nicht so innig, wie bei dem natürlichen; daher vermag auch schon der Chylus mehr lösende Kräfte auszuüben. Wir können uns in der That davon überzeugen, wenn wir beide Producte mit lösenden Substanzen (natürlich, mineralische Säuren) in Verbindung bei gewissen Temperaturen setzen. Schon schwach verdünnte Essigsäure nimmt mehr von der künstlichen Arseniksulfure, wie von der natürlichen auf.

Smith's Beobachtungen gehen dahin aus, daß ebenfalls bei Dosen von zwei Drachmen, das Spermert schon bei äußerlicher Anwendung den Tod herbeigeführt hat.

-
- 1) *Berzelius* nimmt nun noch ein braunes Schwefelarsenik an, indem 4 Theile Schwefel und 1 Theil Arsenik geschmolzen werden. 100 Theile enthalten Arsenik 26, 47 + 75, 53 Schwefel.
 - 2) *Drfila Toxicologie*. B. 1. S. 249.
 - 3) *Ephemerides natur. Curiosor.* Vol. V. *Observat. c.* 11. pag. 353.
 - 4) *Observationum physico-chemicarum* Libr. III.

Bei Gelegenheit des Schwefelwasserstoffgases haben wir angeführt, wie solche Arseniksulfuren bei den gerichtlichen Untersuchungen zu zerlegen sind, um das Corpus delicti zu vervollständigen.

§. 79.

Die Verbindung des Arseniks mit dem Wasserstoffgase ist dagegen unter allen Arsenikverbindungen das am heftigsten wirkende Gift, und der berühmte Chemiker Gehler starb an einer solchen Vergiftung als Opfer seiner Forschungen. Die ältern Bereitungsarten dieses Gases gingen dahin aus, daß man Arsenikeisen oder Arsenik und Zink geschmolzen mit Salzsäure übergießt und das Gas in einer hydrargyro-pneumatischen Geräthschaft auffängt. Zuerst entwickelt sich meistens ein mit wenigen arsenikalischen Theilen imprägnirtes Wasserstoffgas, dann folgt das gewünschte Gas, welches sich durch den eigenthümlichen Knoblauchgeruch, welcher Geruch auch beim Verbrennen Statt findet, auszeichnet. Man muß jede Gelegenheit meiden, dieses Gas einzuathmen.

Gehlers unglückliches Ende liefert die Bestätigung der besten Bereitung mittelst der Kalilauge, indem dieselbe zu 3 Theilen mit dem Arsenik zu 1 Theil zur Trockne gekocht ward, wobei sich ebenfalls diese Gasart entwickelt. Es geschieht hier die Zersetzung des Wassers durch Einwirkung der metallischen Substanz. Gehler fand das Gas geruchlos, und hier wichen seine Beobachtungen von denen Tromsdorffs, Gay-Lussac's, Stromeyer's ic., ab.

Die Wirkungen waren höchst furchtbar; denn als er den Geruch erforschen wollte, fand er sich von dem Gas vergiftet.

Ich habe diese Hydrogenverbindung nach Stromeyer's Angabe bereitet, indem man 15 Theile gekörntes Zinn mit 1 Theil Arsenik in einem bedeckten Tiegel schmilzt, und dieses

ihre
der
age-
lich
4)
ffel-
ran
rkes
veck,
ver-
die
stel-
wie
nehr
von
ngen
issen
nmt
tür-
falls
ber-
fenik
mol-
53
11.



Metallgemisch mit 5 Theilen mäßig starker Salzsäure gelinde erwärmt, wobei das Wasser zersetzt, eines Theils Arsenikhydrogengas und andern Theils salzsaures Zinnorid erzeugt wird.

Die Zusammensetzung dieser Gasart wird verschiedentlich angegeben, welches wohl daher rührt, weil es oft Wasserstoffgas beigemengt enthält ¹⁾.

So fanden in 100 Theilen Hydrogen

	Trommsdorf.	Stromeyer.	Bischof.
	14, 5. 22. 28.	2.	2, 745.
Arsenik	85, 5. 77. 72.	98.	97, 255.

Das Arsenikhydrogengas wird auf verschiedene Weise zer-
setzt. Schon wenn es in Berührung mit atmosphärischer Luft
entzündet wird, wobei sich der Arsenik in mehr oder minder ge-
säuertem Zustande abscheidet. Dann auch durch Einwirkung der
Chlorine, namentlich auch der Salpetersäure, welche, im rauchen-
den Zustande angewendet, die Zersetzung unter Entwicklung von
Feuer geschehen läßt, wobei sodann das oxydirte Arsenik sich ab-
scheidet, und reines Hydrogengas entwickelt wird. Das Ver-
brennen geschieht meistens in einer bläulichen Flamme.

Die Arsenikalien sind im Stande, die Leichen vergifteter
Individuen umzuändern. Hermbstädt ²⁾ führt einen Fall
an, den Dr. Worbis in Wittstock beobachtete, wo sich in
einer Leiche, durch Arsenik vergiftet, und längere Zeit beerdigt,
zwar die Substanz in bekannter Form nicht vorfand, jedoch
beim Eröffnen der Bauchhöhle ein knoblauchartig riechendes
Gas entwickelt wurde, welches man für Arsenikwasserstoffgas er-

1) Handbuch der allgemeinen und technischen Chemie. 4 Band,
von Meißner. S. 48. 49.

2) Dessen Untersuchungen von Orfila u. s. w. Bd. 1. Seite
2^o — 261.

kannte. Man muß bei Obductionen dieser Art sein Augenmerk auf das Auffangen dieser Gasart richten und dasselbe stark mit Wasser schütteln, worauf verdünnte Salpetersäure hinzugefügt wird, welche augenblicklich eine Zersetzung des Arsenikhydrogengases veranlaßt, und arsenigte nebst Arseniksäure (letztere stets in Wasser gelöst) erzeugt, die man leicht durch die abgehandelten und in Betreff der Arseniksäure noch zu verhandelnden Reagentien, entdecken kann.

Die Veränderung der arsenigten Säure in jenen Leichen geschieht durch einen Proceß der Desoxidation, welcher dieselbe erleidet, und wobei der Wasserstoff der Feuchtigkeiten mit dem Metalle zusammentritt.

§. 80.

Die Verbindungen des Arseniks mit dem Phosphor: Selenium, so auch die Legirungen mit Alkalimetalloiden kommen im gewöhnlichen Leben wohl selten vor, und werden so leicht keinen Gegenstand gerichtlich=medizinischer Forschungen ausmachen. — Serullas hat, wie wir schon oben zeigten, darauf aufmerksam gemacht, daß die Kalien mit dem Arsenik eigenthümliche Legirungen eingehen, welche, mit Wasser behandelt, eine Entwicklung von Arsenikwasserstoffgas veranlassen. Man kann obige Methode der Auffindung nur in seltenen Fällen bei Arsenikergiftungen in Anwendung setzen, wohl aber die Prüfung arsenikhaltiger Fossilien, namentlich der Spießglanzpräparate, damit unternehmen.

B e m e r k u n g.

Ich verweise nun nochmals nach Durchsicht des Vorgehenden auf den am Ende dieses Bandes aufgeführten Nachtrag

über Arsenikvergiftungen, in welchem namentlich die Versuche erörtert sind, die nach der Beendigung dieses „ersten Theils“ erschienen.

Sieher zu rechnen sind namentlich die in neuerer Zeit von Dr. Monheim in Aachen in dessen Schrift: medicinisch-chemische Untersuchung einer an drei Personen vollführten Arsenikvergiftung u. ausgeführten interessanten Resultate, die ich verschiedentlich nacharbeitete. —

II. Von dem Quecksilber und seinen Verbindungen.

§. 81.

Dieses Metall, welches theils im gediegenen, theils mit Schwefel vererzten Zustande, auch mit Salzsäure als Hornerz vorkommt, erscheint bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre in flüssigem Zustande, und erstarrt zur festen Masse bei 39° Centesimal. Es geräth bei 349° C. nach Dalton (etwas mehr als 600° Fahrenheit) in das Sieden, indem es in farblose Dämpfe verflüchtigt wird, die sich wiederum im kälteren Raume zur Masse vereinigen. S. spec. G. ist 13, 568 nach Cavendish und Brisson.

§. 82.

Die Verdunstung des Quecksilbers findet aber schon bei weit geringeren Temperaturen Statt, wie dieses von mehreren Naturforschern beobachtet wurde.

Man hat schon immer sein Augenmerk darauf gerichtet gehabt,

daß der leere Raum im Barometer über der Merkursäule (Torricelli'sche Leere) stets mit Quecksilberdünsten beladen ist.

§. 83.

Hermbstädt, in seiner Uebersetzung von Orfila's Toxicologie, führt ein Beispiel von der leichten Verflüchtigung des Merkurs an, welches er schon im Jahre 1796 Gelegenheit zu beobachten hatte. — In einem Comptoir, dessen Raum früher dazu gedient hatte, um Spiegel darin zu belegen, bekamen die Arbeiter Salivationen, und als man die Decke des Fußbodens aufriß, fand man eine beträchtliche Menge Merkurs, dessen Gegenwart in Dunstgestalt auch schon dadurch bekundet wurde, daß Hermbstädt die Atmosphäre des Zimmers mit einem Ducaten in Berührung treten ließ, welcher bald von den Quecksilberdünsten amalgamirt wurde.

Faraday ¹⁾ machte die Beobachtung, daß als in einer Flasche, die gegen 6 Unzen Quecksilber fassen konnte, eine Lage desselben von $\frac{1}{8}$ Zoll Dicke gegeben wurde, man auf der untern Fläche des Korkes ein Goldblättchen befestigte, die Vorrichtung während sechs Wochen hinstellte, (so daß kein regulinisches Metall den Hals der Flasche verunreinigte), der Fall eintrat, daß das Goldblättchen von den Dünsten des Quecksilbers amalgamirt ward.

Ich ²⁾ habe ebenfalls über diesen Gegenstand Versuche angestellt, und erhielt das Resultat, daß bei einer schnelleren Verflüchtigung die Temperatur von $+ 22 - 26^{\circ}$ R. hinreichend ist. Abweichend hiervon ist die Länge der Zeit; denn hier

1) Trommsdorff's Journal. 6 Bd. 1 St. S. 502.

2) Archiv des Apotheker-Vereins, von Brandes, du Menil und Witting. 5 Bd. 1 Heft.

fand ich (bei $1\frac{1}{2}$ Monaten) die Temperatur von $+ 12^{\circ}$ R. zur Verflüchtigung und Amalgamation mit dem Goldblättchen hinreichend.

§. 84.

Das Quecksilber geht mit dem Sauerstoff zwei bekannte Verbindungen ein, als Dribul und Drib. Ersteres erscheint von sammt-schwarzer Farbe, und ist an und für sich von weniger schädlichen Eigenschaften auf den thierischen Organismus als das Drib.

Man gewinnt es am besten durch Zerlegung der Dribulsalze mittelst Kalien; außerdem erzeugt es sich auch durch längere Berührung des metallischen Quecksilbers mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas.

§. 85.

Wird Quecksilber mit Salpetersäure behandelt ohne Zutritt von Wärme, so daß ein Antheil des Metall's im ungelösten Zustande zurückbleibt, so wird salpetersaures Quecksilber-Dribul erzeugt. Dieses und andere Salze, worin die Verbindung mit dem Minimo des Sauerstoffes befindlich ist, unterscheiden sich wesentlich von den Dribsalzen. Die Haupteigenschaften derselben bestehen darin:

- a) Sie schmecken wie die Dribsalze, doch weniger metallisch-bitter, zusammenziehend.
- b) Durch Ammoniak und fixe Alkalien werden sie schwarz gefällt.
- c) Kohlen-saure Kalien bewirken beim ersten Zusatz einen olivenfarbenen ins Schwarze übergehenden Niederschlag, und zwar bis zur 1000fachen Verdünnung.
- d) Salzsäure und die Salze mit derselben, bewirken einen weißen, käsigen Niederschlag, noch bei einer 8000fachen Verdünnung des Salzes, wo eine Trübung erfolgt.

- e) Weinsäure Kalien bewirken jene Erscheinungen bei einer 1000fachen Verdünnung.
- f) Phosphorsaure Kalien desgleichen.
- g) Chromsaure Kalien, nach meinen Beobachtungen, bewirken die Entstehung einer scharlachrothen Färbung bei einer 800fachen Verdünnung.
- h) Hydrocyanisches Eisenkali bewirkt eine weiße Trübung bei einem 1000fachen Verhältnisse.
- i) Hydrothionsäure und die Verbindung derselben mit Alkalien noch einen schwarzen Niederschlag bei einer 2000fachen Verdünnung.
- k) Salzsäures oxidiertes Zinn erzeugt bei einer großen Verdünnung noch einen Anfangs bräunlichen, dann ins Aschgraue übergehenden Niederschlag.
- l) Metallisch wird das Quecksilber reducirt durch Kupfer, phosphorige Säure, schwefelige Säure, als graues Pulver.

Bei den Zersetzungen geht das Quecksilberoxidul eine Vereinigung mit den respectiven Säuren der gebundenen Alkalien ein. Durch erhöhte Temperatur im Destillationsapparate können die erhaltenen Niederschläge der Reduction unterworfen werden, wobei sich das Metall in Gestalt kleiner Kügelchen absetzt. Bei den phosphorsauren und salzsauren Verbindungen ist es zweckmäßig, etwas Natron als schnelles Zersetzungsmittel in Anwendung zu bringen.

§. 86.

Die löslichen Quecksilberoxidulsalze, namentlich das salpetersaure Salz, wird von den meisten oben genannten vegetabilischen Substanzen (Siehe arsenigte Säure) zersetzt, so auch wirsen die animalischen darauf. Erstere erzeugen weiße, Letztere mehr gefärbte Niederschläge, und man muß bei Vergiftungen sodann

besonders sein Augenmerk darauf richten, daß der Niederschlag einem Reductionsproceſſe unterworfen werde. Ueber die Auffindung der Queckſilberſalze im thieriſchen Körper werden wir weiter unten reden.

§. 87.

Die Queckſilberoxidſalze ſind von weit zerſtörender Art auf den thieriſchen Organismus als die oben genannten, und wie erwähnt in chemiſcher Beziehung, namentlich der Reaction, gegen andere Körper ſehr verſchieden. So werden ſie in ihren Löſungen durch nachbenannte Körper zerſetzt.

- a) Reine fixe Alkalien bewirken einen röthlichen, ins Gelbe ſich neigenden Niederschlag, namentlich Kali und Natron noch bei 4000facher Verdünnung. Kalkwaſſer dagegen nur bei 1000facher Verdünnung.
- b) Kohlenſaure fixe Kalien fällen das Oxid mehr braunroth.
- c) Reines Ammoniak bewirkt hier einen weißen Niederschlag.
- d) Das ſalzſaure oxidulirte Zinn erzeugt bei anfänglich höchſt geringem Zuſatz einen weißlichſchmutzigen Niederschlag, der bei größerem Zuſatz des Zinnsalzes mehr bräunlich, und zuletzt ins Aſchfarbene übergehend, umgewandelt wird, indem ſodann eine Entoxidation des Queckſilbers erfolgt.
- e) Blauſaures Eifenkali verursacht einen weißen Niederschlag.
- f) Phosphorſaure Kalien bilden phosphorſaures Queckſilberoxid noch bei einer 500fachen Verdünnung.
- g) Hydrothionſaure Verbindungen bewirken zuerſt einen weißen Niederschlag bei nicht zu großer Verdünnung, ſodann bei fernerm Zuſatz wird ſchwarzes Schwefel-Queckſilber

erzeugt. Zugleich findet eine partielle Entoxidation Statt, indem das Quecksilberoxidsalz in Oxydulsalz verwandelt wird.

- h) Das Metall wird auch aus diesen Salzen durch Kupfer hergestellt. Eben so durch phosphorigte Säure in größerer Menge zugesetzt, wobei Anfangs Oxydulsalze erzeugt werden. Durch Hülfe der Eisenfeile, mit diesen in einer Glasröhre erhitzt, wird diese Abtheilung von Salzen besonders leicht zerlegt, und das Quecksilber in metallischen Zustand zurückgeführt. —

§. 88.

Unter den Quecksilbersalzen dieser Abtheilung steht der Sublimat, (Deuto-Chlor-Quecksilber), Hydrargyrum muriaticum corrosivum, aus 79 94 Oxyd + 20 06 Säure gebildet, als ein solches Salz an der Spitze, welches hauptsächlich bei den Vergiftungen berücksichtigt werden muß. Er besitzt in seiner Reaction zu andern chemischen Substanzen die Eigenschaften, welche wir bereits oben im Allgemeinen von den Oxydsalzen andeuteten; übrigens unter Einwirkung anderer Stoffe liefert es hin und wieder verschiedenartige Erscheinungen.

§. 89.

Unter die noch bemerkenswerthen Eigenschaften dieses Salzes gehört, daß es, außer im Wasser, noch in Aether und Weingeist löslich ist, und unter allen Oxydsalzen durch gewisse vegetabilische Körper bei erhöhter Temperatur in mehr oxydulirten Zustand versetzt werden kann. Hieher gehört namentlich die Einwirkung verschiedener Pflanzenschleime und Gummiarten.

Taddey ¹⁾ bemerkt dieses ebenfalls an dem Kleber, wenn

1) D. G. Taddey, sopra un nuovo antidoto del sublimato corrosivo. Firenze 1820. Von da in viele Journale übertragen.

derselbe vorher (worauf wir weiter unten verweisen) auf schickliche Weise lösbar gemacht, mit dem Salze in Berührung gesetzt wurde. Infolge dieser erhaltenen Resultate will er in dem Kleber ein kräftiges Gegengift des Quecksilbersalzes aufgefunden haben. An und für sich mit dem Sublimat, selbst anhaltend bei erhöhter Temperatur in Verbindung gesetzt, fand ich nie, daß eine Zersetzung von Statten gehe.

§. 90.

Schon Boullay gedenkt der Zersetzungen des Quecksilbersublimates mittelst vegetabilischer Körper. Der ältern Theorie über die Salzsäure zufolge, wird in den meisten Fällen salzsaures Quecksilberoxidul erzeugt, Salzsäure entwickelt, und Wasser und Kohlenstoffsäure späterhin dadurch gebildet, daß der Kohlenstoff des Vegetabil's mit einem Theil Drigen des Oxydes, und ein anderer Antheil Drigen mit dem Wasserstoff des Pflanzenskörpers zusammentrifft. Wie abweichende Resultate man unter Einwirkung mit gewissen Pflanzentörpern auf Quecksilbersublimat unter Zusatz von Kalkwasser (das bekanntlich daraus rothes Oxyd fällt, wenn er für sich zugesetzt wird), — welches wenigstens in vielen Lehrbüchern als treffliches Reagens beschrieben wird, — erhalten kann, habe ich ¹⁾ bereits vor mehreren Jahren schon gezeigt. Es wurden hier trügerische Resultate erhalten, als:

- 1) Eine halbe Unze des Mimosen Schleimes (aus 1 Theile Gummi und 2 Theile Wasser) mit vier Unzen frisch bereitetem Kalkwasser verbunden, und nach dem Umschütteln zwei Gran gelosten Sublimat's hinzugesetzt waren.

Daß

1) Witting, in neuem Trommsdorffs Journal. 4 Bd. 1 St. Seite 260. 26.

Das Gemisch erschien wasserhell und nach acht Stunden erzeugte sich ein Niederschlag von grauem Ansehen (oxidulirtes Quecksilber.)

- 2) Auf eben die Weise das Mimofengummi dem Gemisch von Sublimat und Kalkwasser zugesügt, bewirkte jenes die Umwandlung des Dribes in Dridul. Die über beide Niederschläge stehende Flüssigkeit enthielt nach jener Zeit noch ein Maximum Sublimat. Uebrigens habe ich seither beobachtet, daß bei längerer Einwirkung auch dieses in den oxidulirten Zustand übergeführt wird, hauptsächlich wenn Wärme Zugang fand.

§. 91.

Nach Boullay bewirken Zuckersäfte, Oele, Extracte, ja selbst der Alkohol, dieser letztere jedoch nach Verlauf von mehreren Monaten, die eben genannte Metamorphose des gelösten Sublimats. Bemerkenswerth ist die Einwirkung des Theeaufgusses, welcher sogleich grün-gelbliche Flocken, die beim Eintrocknen violett erscheinen, erzeugt; und eine Verbindung des Gerbestoffes mit salzsaurem Quecksilberoxidul sind.

§. 92.

Drfila führt ein merkwürdiges Verhalten der Quecksilbersublimatlösung gegen Burgunderwein an. Es findet hier, (wohl nur für kurze Zeit?) keine Trübung Statt, übrigens bewirkt das Kali einen schwarzen, das Ammoniak einen dunkelgrünen, ins Schwarze sich hinneigenden; blausaures Kali, einen weißen, ins Violette sich ziehenden Niederschlag. Weichensaft wird roth gefärbt. Hydrosulfuren und metallisches Kupfer verhalten sich jedoch gegen eine solche Flüssigkeit gerade so wie zur Sublimatlösung allein.

§. 93.

Das Eiweiß bietet, der Sublimatlösung hinzugesügt, Witting x. I. Bd.

schnell bemerkenswerthe Erscheinungen dar. Es wird ein weißer flockiger Niederschlag erzeugt, welcher bald darauf coagulirt. Durch häufigen Zusatz von Eiweiß und wiederholtes Ausfließen des Niederschlages löset sich der letztere wiederum auf, nämlich, wenn zu 1 Theile des Eiweißes wenigstens 8 Theile reines Wasser genommen wurden. Auf dem Filter getrocknet, wird derselbe brocklich, ist durchscheinend, und besitzt eine gelbliche Farbe. In einer Glasröhre erhitzt, wird das regulinische Metall (durch den hier befindlichen Wasserstoff) abgeschieden, indem sich ein animalischer Geruch (nach verbranntem Horn) und Rauch entwickelt.

§. 94.

Ösmazom bewirkt mit dieser Lösung einen gelb-röthlichen Niederschlag, der durchs Austrocknen roth wird. Auf gleiche Weise kann aus diesem Niederschlage durch Erhitzung metallisches Quecksilber dargestellt werden. Das Fleisch oder der Faserstoff bewirkt augenscheinlich einen weißen Niederschlag in der Lösung, der jedoch unveränderter Sublimat ist. Das Fleisch verliert die Cohärenz seiner Theile, und wird ein zerreiblicher, harter Körper. Die Flüssigkeit enthält in der Regel freie Salzsäure, doch habe ich bei längerer Berührung die bemerkte Entoxidation des Metalloxydes selbst gefunden.

Chaussier hat Versuche über die Einwirkung des Quecksilbersublimates auf die animalische Substanz angestellt und gefunden, daß namentlich Cadaver durch jenen Einfluß gänzlich vor Fäulniß bewahrt worden, und mumienartig an der Luft eintrocknen. In neuerer Zeit hat man in dieser Beziehung bestätigende Erfahrungen gemacht, und es dürfte daher wohl das wiederholte Benetzen der Leichen mit verdünnter Sublimatlösung, dieselben vor dem Proceß der Fäulniß bewahren, wenigstens die äußern Theile.

§. 95.

Fleischbrühe bewirkt, ohne anfängliche Erzeugung eines Niederschlages, gleichfalls eine Zersetzung dieses Quecksilbersalzes, wobei sich verflüchtigtes Quecksilberoxidul und freie Salzsäure bilden. In diesem Falle ist es bei dem Gelingen des Processes der theilweisen Entoxidation jedoch nothwendig, daß die Sublimatlösung sehr verdünnt ist, und thierisches Fett nicht vorherrschend sey, weshalb man sie filtriren muß. Die Reagentien verhalten sich hier meistens passiv ¹⁾.

§. 96.

Die Milch liefert besondere chemische Erscheinungen. 4 Gran des Salzes mit 2 Unzen derselben in Mischung gesetzt, bewirken durch Aetzkalien (sire) einen grau-schwärzlichen, mit blausaurem Kali einen gelben, ins Bläuliche übergehenden, und mit Hydrosulfuren einen schwarzen Niederschlag. Drfila bemerkt noch, daß bei verhältnißmäßiger größerer Quantität des Sublimat's, dieser mit der Milch ein weißes Magma erzeuge, welches auf der Flüssigkeit schwimmt, und nach dem Auswaschen in größerer hinzugesetzter Menge der Milch wiederum löbbar erscheint. Es bildet getrocknet eine Substanz, die erhitzt wiederum Quecksilber liefert, und außerdem aus oxidulirtem salzsauren Quecksilber nebst käsigem Stoffe der Milch zusammenge setzt ist.

§. 97.

War Quecksilbersublimat bei gerichtlichen Untersuchungen an und für sich im Körper zugegen, so hat man daher wohl, nachdem die Versuche angestellt sind, alle jene Erscheinungen zu be-

¹⁾ Namentlich bewirken Hydrosulfuren Kalkwasser; Kalien keine sichtbare Niederschläge.

rücksichtigen, welche durch die genannten Körper eine Veränderung in der Art und Weise der gewöhnlichen Reaction gegen die früher angeführten Prüfungsmittel bewirken können. Es ist die Ausmittelung desto leichter, als man im voraus von dem Vorhandenseyn dieses Quecksilbersalzes überzeugt seyn kann. Uebrigens ist sicher darauf zu rechnen, daß wenn sich nicht gerade ein Uebermaß von Eiweiß, Fleischbrühe und wenigen andern Körpern (welche sogleich eine Färbung herbeiführen, so daß die kalischen Stoffe statt der erwarteten braunen Niederschläge schwärzlich gefärbte herbeiführen) im Magen befanden, man schon durch Verdünnung des Inhaltes mit reinem Wasser und Filtration, in der Flüssigkeit durch den größten Theil der Reagentien dieses Salz entdecken wird. Abkochungen von vegetabilischen Stoffen führen in der Regel nur durch längere Einwirkung die Verwandlung eines Theils des Orides in Oxidul herbei.

§. 98.

Zu habe übrigens in meiner chemischen Praxis auch den Punct berücksichtigt, wie sich Quecksilbersublimat in Vergleich mit arsenigter Säure, unter verschiedenen besondern Umständen, mit einer Reihe von Prüfungsmitteln verhält, die zur Entdeckung des Arseniks dienen, und auch zur rascheren Uebersicht die Erscheinungen theilweise in den angehängten Tafeln aufgeführt. Dieser Verhandlung will ich sodann ein Verfahren hinzusehen, wie man die chemische Ausmittelung des Arseniks und Sublimates, wenn diese Gifte zu gleicher Zeit mit andern Substanzen vorhanden waren, beginne. Es sind in der That Beweise vorhanden, daß Vergiftungen mit beiden Statt fanden.

§. 99.

Zuerst wollen wir uns die Bierschen Citate ins Gedächts

niß zurückrufen. Es wird uns erinnerlich seyn, daß derselbe darauf aufmerksam machte, daß, wenn die Rose = Fischer'sche Methode (siehe oben bei der arsenigten Säure) beobachtet würde, und keine arsenigte Säure vorhanden sey, verschiedene andere metallische Salze, namentlich des Quecksilbers, gleich Anfangs durch das angewandte Kali zerlegt, und das Lixid abgeschieden werden könne.

Wenn man nun sein Augenmerk darauf richtet, bei dem letzten Zusatz von Salpetersäure diese wiederum im gering prädominirenden Zustande hinzuzusetzen, so wird sich das Quecksilberoxid auch wiederum auflösen und sicher den Untersuchungen nicht entgehen, sey es nun im isolirten oder mit arsenigter Säure ic. verbundenen Zustande, wobei ich auf die hier nachfolgenden Thatsachen aufmerksam mache. War aber Salpetersäure nicht im Ueberschuß zugefügt (also nachher kein salpetersaures Quecksilberoxid in der filtrirten Flüssigkeit aufzufinden), so ist es allerdings nothwendig, den Rückstand einer genauen Prüfung zu würdigen, und diesen mit Salpetersäure nebst hinreichendem Wasser zu behandeln und die Prüfung dann auf das salpetersaure Salz in der abermals filtrirten Flüssigkeit anzustellen, wobei dann die mit Kalken, Hydrosulfuren u. s. w. eben verhandelten Niederschläge das Weitere anzeigen. Man versichere sich dann aller dieser Niederschläge, um sie den Reductionsprocessen zu unterziehen.

§. 100.

Wer Sublimat oder salpetersaures Quecksilberoxid in einer Flüssigkeit mit solchen vegetabilischen Substanzen, wie wir sie bei der arsenigten Säure angeführt haben, z. B. Allium Apium Petroselinum etc. vorhanden, und wendet man Reagentien an, welche die Ausmittelung der arsenigten Säure erzielen, so wird man hier noch folgende Hauptresultate erhalten. Die

reine Sublimationsung bezeichne ich mit 1, die mit Vegetabilien versetzten mit 2.

- a) Ammoniakalkupfer bewirkt bei 1 einen bläulich-weißen Niederschlag. Bei 2 dagegen ist derselbe sich ins Grünliche neigend.
- b) Mit den Hydrosulfuren ist der Niederschlag bei 2 stets mehr grünlich als schwarz gefärbt, wie er doch zuletzt bei 1 ausfällt.
- c) Kalkwasser zeigt keine Veränderung.
- d) Mineralisches Chamäleon bewirkt sowohl bei 1 wie auch 2 violette Färbungen.
- e) Ammoniakalsilbersalpeter bewirkt in beiden Fällen einen weißen Niederschlag.
- f) Oxydirtes salpetersaures Quecksilber erzeugt bei 1 einen reinen weißen, bei 2 schmutzig gefärbten Niederschlag.

§. 101.

Wird der Sublimat mit Theeaufguß im mäßigen Verhältnis verbunden, so zeigen sich folgende Erscheinungen. Zuerst wird das Gemisch trübe, und schon nach einigen Stunden beginnt ein grau-gefärbter Niederschlag sich abzusetzen, welcher eine Verbindung des Quecksilberoxyduls mit Gerbestoff ausmacht. Ueber diesem Iekttern sammelt sich eine ins Gelbliche gefärbte Flüssigkeit, welche folgende Eigenschaften besitzt:

- a) Hydrosulfuren bewirken eine dunkelgelbliche Färbung.
- b) Mineralisches Chamäleon, desgleichen eine braune.
- c) Kalkwasser, eine wenig gelbe.
- d) Reine Kalien, eine bräunliche.
- e) Ammoniak, eine wenig gelbe Färbung.

§. 102.

Sublimat mit dem Absud des Kaffees (gebrannten) zeigt folgende Reaction:

- a) Mit Hydrosulfuren einen später entstehenden schwärzlichen Niederschlag.
- b) Chamäleon, bräunliche Färbung.
- c) Kalkwasser, einen bräunlichen Niederschlag.
- d) Kalkkali, braunrothe Färbungen.
- e) Ammoniak, eine anfangs wein-gelbe Färbung und spät erzeugten Niederschlag.

§. 103.

Wird arsenigte Säure und Sublimat ¹⁾ zu gleichen Theilen gelöst, und nun die Prüfungen mit solchen Körpern angestellt, welche sonst jedes Einzelne der Gifte zu entdecken vermögen, so bemerkt man folgende Reaction:

- a) Schwefelsaures Ammoniakkupfer, bläulich-grünen Niederschlag.
- b) Chamäleon, braune Färbung.
- c) Kalkwasser, weissen Niederschlag.
- d) Hydrosulfuren, erst gelbliches, dann schwärzliches Präcipitat.
- e) Ammoniaksilbersalpeter, citronengelben Niederschlag.
- f) Blausaures Eisenkali, Absonderung eines weißlichen Niederschlages.

§. 104.

Wird Arsenik und Sublimat mit Abkochungen von Petersilie, Allium u. s. w. versetzt, zu oben bemerktem Verhältnisse, so zeigt sich bei unserer Prüfung mit

- a) Hydrosulfuren, ein goldgelber Niederschlag.
- b) Mit Ammoniaksilbersalpeter, desgleichen.

¹⁾ Wie sich Sublimat und Brechweinstein verhalten, davon ein Weiteres bei Legterem.

- c) Mit Kalkwasser, ein hellgelblicher Niederschlag.
- d) Mit Ammoniakalkupfer, ein zeisiggrüner.

§. 105.

Arsenik, Sublimat und Theeaufguß bilden mit Kalkwasser einen weingelblichen Niederschlag, mit den andern Reagentien auf Arsenik wird dieser letztere stets darin angezeigt.

§. 106.

Die genannten metallischen Substanzen, mit Fleischbrühe vermengt, und ihnen verschiedenartige Prüfungsmittel, sowohl auf Sublimat, wie auch arsenigte Säure zugesetzt, liefern das Resultat, daß die letztere sich stets vor dem Quecksilbersublimat prädominirend ausweist, während der erstere sich auf sein Prüfungsmittel passiv verhält.

§. 107.

Die Scheidung der Metalle von einander wird am besten bezweckt, wenn man die übersaure salpetersaure Lauge im heißen und filtrirten Zustande mit Kali behandelt, wobei zuerst Quecksilberoxid abgeschieden wird, welches durch sich bei erhöhter Temperatur reducirbar ist, und man sodann ferner das arsenigte saure Kali auf bekannte Weise zerlegt.

§. 108.

Waren Vergiftungen mit isolirten Quecksilberoxiden vorgegangen, so muß man, wie immer, sowohl das bei der Section im Magen Vorgefundene, wie auch das etwa Ausgebrochene, sorgfältig sammeln, nach oben gedachter Art mit Säure behandeln und sodann die vorher mit Wasser verdünnten filtrirten Flüssigkeiten den bekannten Prüfungsmethoden unterwerfen.

III. Von dem Spießglanze und seinen Verbindungen.

Dieses Metall besitzt in reinem Zustande ein spec. Gew. nach Brissou = 6, 702' und eine weiße ins Bläuliche ziehende Farbe, glänzendes Ansehen, und ein blättriges Gefüge. Im erkalteten, vorher geschmolzenen Zustande, bildet es ein sternförmiges Gefüge mit Neigung zur regelmäßigen Krystallisation als Octaeder oder Dodecaeder. Es ist spröde, pulverisierbar, doch nicht sehr hart. In erhöhter Temperatur schmilzt es nach dem Glühen Dalton zufolge bei $+ 432^{\circ}$ und nach Guyton-Morveau bei 513° C.

Uebrigens verflüchtigt es sich mehr oder minder rasch. Im verschlossenen Raume, ohne Einwirkung der atmosphärischen Luft oder des Sauerstoffes, geht dasselbe nur bei großer Hitze von Statten, und unter Einwirkung ersterer, in dem Zutritt der atmosphärischen Luft geöffneten Gefäßen, schon bei niedrigen Graden, indem es leicht in Drid übergeht, welches letztere mit Entzündung und Verbreitung eines weißen Dampfes erfolgt, welcher sich beim Erkalten krystallinisch anlegt. Fourcroy hat Beispiele über die Schädlichkeit solcher Dämpfe gesammelt. Dies Metall geht verschiedene Verbindungen mit Phosphor, Schwefel, Kalium, Sodium, Arsenik u. s. w. ein.

Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Spießglanz-Metalle verschiedenartig, und die Meinungen der Chemiker sind in dieser Beziehung sehr getheilt; so nimmt z. B. Berzelius vier, und Probst nur zwei Oridationsstufen desselben an.

ffer
tien

übe
auf
Re-
nat
rü-

ten
hen
eck-
m-
gt-

ge-
on
rg-
eln
ig-

In 100 Gewichtstheilen enthalten diese:

	Suboxid.	Oxid.		
	Berzelius.	Berzelius.	Davy.	Proust.
Antimon	96, 826.	84, 317.	85.	81, 5.
Drygen	3, 174.	15, 683.	15.	18, 5.

Antimonige Säure.

	Berzelius.	Proust.	Thenard.
Antimon	80, 129.	77.	80.
Drygen	19, 871.	23.	20.

Antimonsäure.

	Berzelius.	Proust.	Thenard.
Antimon	76, 34.	77.	68.
Drygen	23, 66.	33.	32.

§. 109.

Das Antimonsuboxid oder Pectorid wird erhalten, wenn man gepulvertes Antimon mit dem positiven Leiter einer galvanischen Batterie in Verbindung setzt, oder wenn das Metall unter Einwirkung von flüssigen, besonders an freier Säure reichen Körpern der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird, wie auch gewisse Formeln in der ältern Arzneikunde auf diese Weise Wein mit Spießglanz-Metall zur Digestion vorschreiben, um als Brechmittel zu dienen. Es besitzt eine schwarzgraue Farbe, wird unter Mitwirkung der Wärme stärker oxidirt, als Zinnoxid¹⁾, und wird mit verdünnten Säuren übergossen, sowohl in metallisches Antimon, als auch Antimonoxid zerlegt, wobei ersteres zu Boden fällt, und wenn keine Salpetersäure angewandt war, letzteres eine Verbindung mit der Säure eingeht.

§. 110.

Das Antimon-Deutoxid, nach Berzelius Antimonoxidul

¹⁾ Meißners Handbuch der Chemie. 4 Bd. S. 68.

und Orid, nach Proust Oxidulum-Stibicum, entsteht auf verschiedene Weise: 1) indem basisches salzsaures Antimonoxid mit einer Lösung von Kaliumoxid oder Ammoniak gekocht wird, wobei jene Oxygen-Verbindung im Rückstande bleibt; 2) wenn Schwefelantimon einer schwachen Röftung unterworfen wird, wobei im letzten Falle das vorhandene Wasser zersetzt und dessen Sauerstoff die Oridation bewerkstelliget. Wir finden namentlich dieses Orid im Brechweinstein und andern Brechen erregenden Antimonpräparaten wieder.

Die Farbe desselben zieht sich ins Gelbliche und Graue. Bei erhöhter Temperatur absorbirt es aus der Atmosphäre Sauerstoff. Durch Erhitzung mit Kohlenpulver wird es zersetzt, nämlich in Metall und Kohlensäure, so auch durch Kalium und Schwefel.

Mit Säure geht dasselbe Verbindungen ein, und bildet Salze, worin durch die Operation der Lösung selbst, das Oridul mehr in Orid verwandelt wird. Hierzu kann auch schon das vorhandene Wasser genugsam mitwirken, wenn nicht gerade die Säure als ein solches Agens erscheint ¹⁾. Diese Salze sind verschiedentlich gefärbt, theils mehr, theils weniger löslich, und besitzen folgende Eigenschaften gegen gewisse Körper:

- a) Durch Zink, Cadmium und Eisen wird das Antimon in Form eines schwärzlichen Pulvers reducirt.
- b) Durch starke Verdünnung mit Wasser, wobei sie in basische und saure Salze zerfallen und die Ersteren zu Boden fallen, während die letzteren gelöst bleiben.
- c) Hydrosulfuren bewirken einen ziegelrothen Niederschlag,

1) Auch werden die Oridsalze erzeugt, wenn regulinisches Antimon mit Salpetersalzsäure, als bestes Lösungsmittel, in Verbindung gesetzt wird.

noch bei einer Verdünnung von 20000 des Fluidums, als hydrothionsaures Antimonoxid.

- d) Kogende Alkalien fällen das Oxid weiß als Hydrat, wobei letzteres im Ueberschusse des Alkalis wiederum löslich wird.
- e) Galläpfelinctur bewirkt bei nicht zu sehr verdünnter Lösung einen gelblich-weißen Niederschlag, der aber erst in der Regel nach einiger Zeit erscheint. Meißner ¹⁾ macht dieselbe Beobachtung, Pfa ff ²⁾ dagegen nicht.

§. III.

Verschiedenartige Verbindungen des Oxids von Antimon, wie z. B. Spießglanzglas, Spießglanzsaffran u. s. w., werden wir weiter unten nochmals berühren, nämlich nach abgehandelten Oxidationsstoffen. —

§. III2.

Die hier bekanntesten Salze sind:

- 1) Das salzsaure Antimonoxid, Spießglanzbutter, Butyrum Antimonii, im wasserfreien Zustande nach Berzelius aus 65, 05 Oxid und 34, 95 Säure gebildet.
- 2) Phosphorsaures Antimonoxid aus 58, 83 Oxid + 41, 17 der Säure.
- 3) Schwefelsaures Antimonoxid aus 55, 99 Oxid + 44, 01 der Säure.

Außerdem hat Berzelius noch Verbindungen des Antimonoxides mit Jodinsäure, Arseniksäure u. s. w. beschrieben, die uns von wenigem Interesse sind, da die Tendenz dieses Werks das Verhalten der mehr bekannten ist, welche jedoch,

1) Dessen Handbuch. 4 Bd. S. 70.

2) Dessen Handbuch. 2 Bd. S. 373.

mit Schwefelhydrogen als Goldschwefel und Kermes, weiter unten verhandelt werden sollen ¹⁾).

§. 113.

Den vorzüglich zu berücksichtigenden Brechweinstein können wir nicht zu dieser Abtheilung von Salzen rechnen, da das Antimon sich in demselben als ursprüngliches Oxydul vorhanden findet, und nicht den höhern Grad, wie die oben genannten Verbindungen, angenommen hat. Wir werden weiter unten auf ihn zurückkommen.

§. 114.

Die antimonige Säure, Antimontrioxyd, weißes Antimonoxyd, Acidum stibiosum, wird erzeugt, wenn 1) weißes Antimon, mit Salpetersäure erhitzt, vollkommen oxydirt und bis zur Trockne abgedampft wird. 2) Durch Behandlung des Metalles mit einer Mischung von weniger Salpeter- und bedeutend größerer Menge der Salzsäure. 3) Durch Erhitzung des Antimons unter Einwirkung der atmosphärischen Luft oder auch durch theilweise Desoxydation der vollkommenen Antimonsäure.

Die Eigenschaften der antimonigen Säure sind sehr verschieden von denen des Deutoxydes. Auf den Organismus wirkt sie nicht brechenregend, ist unveränderlich an der Luft, das Lackmuspapier nicht röthend, schmilzt in hoher Temperatur, selbst mit Drygen in Berührung gesetzt, unverändert, und wird zuletzt in glänzenden Nadeln sublimirt. Sie erscheint von weißer Farbe. Zersetzt wird sie durch gelinde Erhitzung mit Kalium, Antimon und Schwefel, wobei sie Sauerstoff absetzt. Ihre Verbin-

1) Ueber die vielseitigen Verbindungen des Schwefelhydrogens mit Antimonoxyd und andern Substanzen zugleich, wie Kalium, Natriumoxyde etc., sehe man weiter Berzelius und Weisners Handbuch der Chemie.

dungen zu andern Substanzen sind noch wenig untersucht, übrigens gedenkt Berzelius einiger derselben mit Kalien und Säuren.

§. 115.

Die Antimonsäure oder vollkommenes Spießglanzoxid, Antimon-Peroxid, Acidum -stibicum, wird dargestellt, indem das Hydrat der Antimonsäure ¹⁾ bis zur Entweichung des Wassers, ohne aber zu glühen, erhitzt wird. Auch wird es durch Glühen des antimonsauren Quecksilberoxids erhalten.

Dieses Oxid geht verschiedenartige Verbindungen mit Säuren, Kalien u. s. w. ein, welche alle leicht zersezbar sind. Berzelius hat sich nicht nur hinsichtlich der Zusammensetzung, sondern auch der Analyse derselben verdient gemacht. Hierher gehört auch das Oxid, welches durch Verpuffung von 1 Theil Schwefelspießglanz mit 2½ Theilen Salpeter erhalten wird, als Antimonium diaphoreticum ablutum vel non ablutum; dann ferner einige Präparate der ältern Pharmacie, als Nitrum antimoniatum, Materia perlata etc., welche das vollkommene Oxid enthalten.

§. 116.

Unter den Spießglanzverbindungen verdienten in toxicologischer Beziehung der Brechweinstein, das salzsaure Spießglanzoxid und die geschwefelten Spießglanzpräparate vorzügliche Aufmerksamkeit.

1) Man gewinnt es, wenn das Antimonmetall oder seine Oxide mit einem Uebermaß von mäßig verdünnter Salpetersäure erhitzt werden, wobei das stärker durch den Sauerstoff oxidirte Metall mit Wasser verbunden am Boden der Gefäße vorhanden bleibt.

§. 117.

Der Brechweinstein steht oben an. Er besitzt eine weiße Farbe, einen metallischen herben Geschmack, und krystallisirt den Umständen nach aus seiner, mittelst weinsteinsauren Kali's und Spießglanzoxidul's gemachten Lauge, bald als Tetraeder, dreiseitige Pyramide, oder verlängertes Octaeder. Thénard ¹⁾ giebt das Verhältniß in 10 Theilen zu

weinsteinsaurem Kali	34
weinsteinsaurem Spießglanzoxidul	54
Wasser	8
Verlust	4

an.

In destillirtes Wasser lösen sich bei 12° R. zu 14 Theilen desselben, 1 Theil Brechweinstein auf, sonst bei 80° R. die Hälfte des Salzes zum Ganzen des Wassers. An der atmosphärischen Luft verwittert derselbe; geglüht wird metallisches Spießglanz und kohlenstoffsaures Kali erzeugt, indem die Kohle der Weinsteinsäure Drygen an sich zieht und Kohlensäure bildet.

§. 118.

Diejenigen Reagentien, welche den Brechweinstein im gelösten Zustande anzeigen, sind nachstehende:

- a) Die Hydrosulfuren erzeugen damit einen pomeranzengelben Niederschlag, geschwefeltes Wasserstoff=Spießglanzoxidul.
- b) Kalkwasser fällt aus demselben als weißer Niederschlag das Antimonoxid, so auch Kalien, die im Ueberschuß denselben wiederum auflösen.
- c) Ammoniaksilbersalpeter erzeugt einen weiß-gelblichen Niederschlag.

¹⁾ Annales de Chimie. Tom. XLI. pag. 51.

ibri-
und

An-
das
ohne
des

Säu-
ind.

nen-
acht.
heil
An-
am;
als
das

logi-
anz-
liche

yide
säure
birte
han-

d) Salpetersaures Quecksilberoxidul einen weißen Niederschlag ¹⁾).

Werden die erhaltenen Niederschläge mit Kohle und kohlensaurem Kali zusammengeglüht, so erhält man den *Regulum Antimonii*.

§. 119.

Ist der Brechweinstein mit Petersilien- und Allium-Abkochung verbunden, so bietet die Flüssigkeit Erscheinungen dar, die physikalisch theilweise denen mit arsenigter Säure erhaltenen ähneln, wenn man Reagentien auf diese letztere anwendet.

So zum Beispiel bewirken:

- a) Schwefelsaures Ammoniakalkupfer einen gelb-grünlichen Niederschlag, während bei dem bloßen Brechweinstein ein hellbläulicher erfolgt.
- b) Hydrosulfuren in beiden Fällen einen pomeranzfarbenen Niederschlag.
- c) Kalkwasser jedoch im ersten Falle einen mehr gelblich-gefärbten Niederschlag.
- d) Mineralisches Chamäleon stets eine bräunliche Färbung.
- e) Ammoniakalsilberalpeter einen gelblich-gefärbten Niederschlag.

§. 120.

Astringirende Vegetabilien, wie der Gerbestoff der China, Eichenrinde u. s. w. fällen in der Regel die Brechweinsteinfärbung mit gelb-röthlicher Färbung, als gerbestoffhaltiges Spießglanzoxidul, und der Brechweinstein löst durch dieselben seine bekannten

1) Galläpfel-Tinctur sondert ebenfalls aus der Lösung einen schmutzig-weißen ins Gelbliche übergehenden Niederschlag ab, worin das Antimonium sich als Oxidul vorfindet.

bekannten brech-erregende Eigenschaften ein, wenn der Gerbestoff vorherrschend gewesen ist.

§. 121.

Orfila hat eine interessante Beobachtung über sein Verhalten mit rothem Weine angeführt. Werden 10 Theile desselben mit 1 Theile concentrirter Brechweinsteinlösung verbunden, so behält die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit und wird durch die Hydrosulfuren gelbroth gefärbt. Bei einer größern Quantität der letztern, grün. Die Galläpfel-Tinctur bewirkt einen violettfarbenen, und die Schwefelsäure einen dunklen violetten Niederschlag. 10 Theile Wein und 7 Theile der Solution bewirken dasselbe, nur daß mit Hydrosulfuren der Niederschlag dunkler, ja oft schwarz ausfällt.

§. 122.

Bei der Vermischung mit Theeaufguß in geringerer Menge des letzteren, bewirkt das hydrosulfurirte Ammoniak einen ins Dunkelrothe übergehenden Niederschlag; die Schwefelsäure die Abscheidung weißer ins Gelbliche sich neigender Flocken, und die Galläpfel-Tinctur bloß eine Trübung. Im größeren Verhältnisse des Brechweinsteins erzeugt die Galläpfel-Tinctur einen schmutzig-weißen, die Hydrosulfuren einen orangenrothen, und Schwefelsäure einen gelblichen Niederschlag.

§. 123.

Vermischt man Eiweiß, Gallert und Fleischbrühe mit der Auflösung des Brechweinsteins, so wird dieser eben so angezeigt, als befände er sich bloß in wässriger Solution: giebt man selbiger Milch hinzu, so fällt ihn Schwefelammonium hellroth.

§. 124.

War arsenigte Säure mit Brechweinstein zu gleichen Theilen vorhanden, sowohl in der ausgebrochenen, als auch in der im

Magen und im Zwölffingerdarm verbliebenen Substanz, und hat man die bekannten Prüfungsmittel angewendet, wie wir es beim Quecksilbersublimat und bei der arsenigten Säure beschrieben, so prädominirt in der Regel die arsenigte Säure mit ihren eigenthümlichen Erscheinungen, nur daß durch Hydrosulfure pomeranzfarbene Niederschläge entstehen. Eben dieses gilt auch von den Verbindungen beider Körper mit vegetabilischen Abkochungen und andern Substanzen.

§. 125.

Kann man bei einer Obduction oder der ausgebrochenen Materie vermuthen, daß Brechweinstein nebst Arsenik vorhanden war, so muß man bei Befolgung der Rose = Fischer'schen (siehe arsenigte Säure) Methode sein Augenmerk auf den Rückstand haben, welcher bei Behandlung mit Kali zurückbleibt. Dieser letztere muß mit Salpetersalzsäure in Ueberschuß behandelt werden, wodurch das Spießglanzoxid wiederum gelöst, und nun den Prüfungen mit Reagentien und der beschriebenen Reductionsmethode unterworfen werden kann. Das Spießglanzoxid wird schon abgeschieden, wenn nach der Behandlung der Substanz mit Aetzkali nicht genug Säure angewendet war. Blieb Weinstein gelöst, so würde der mehr orangenfarbene statt citronengelbe Niederschlag, (welcher letzterer durch Kalkwasser gewonnen, ebenfalls mit Kali und Kohle der Reductionsmethode unterworfen werden müßte,) eine hinlängliche Unterscheidung von Arsenik darbieten; das Arsenik-Metall würde nämlich als graulicher Anflug erscheinen, das Antimon dagegen in Form eines metallischen Korn's zurückbleiben. Vermuthet man Brechweinstein allein, so ist es schon hinreichend, ohne Aetzkali oder Säure die Auskochung zu unternehmen und die bekannten Prüfungen anzustellen.

§. 126.

Das oben Gesagte gilt auch von den Verbindungen des Antimonoxides mit dem Schwefelhydrogen, dem Goldschwefel und dem Kermes.

Findet man sie (wenn die Farbe es andeuten würde) zugegen, so ist es hinreichend, die Lösung mit Salzsäure zu bewerkstelligen und sodann die weitere Prüfung zu unternehmen.

§. 127.

Das salzsaure Spießglanzoxid, oder das Butyrum Antimonii, verhält sich in der Hauptsache eben so wie die hier verhandelten Körper.

IV. Vom Zinn und seinen Verbindungen.

§. 128.

Die Eigenschaften des Zinnes sind von Proust, Thomson, John Davy, Chaudet und Berzelius untersucht. Roh beträgt sein spec. Gew. = 7, 291, gehämmert 7, 299 bis 7, 454. Es besitzt eine dem Silber ähnliche, jedoch mehr in das Bläuliche neigende Farbe. Es läuft durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft an und verliert also dadurch an Glanz. Dieses Metall ist übrigens zwischen biegsam und spröde, und hat eine nur geringe Härte.

§. 129.

Das Zinn geht mit dem Sauerstoffe zwei verschiedene Verbindungen ein, wie Proust, Davy, Gay-Lussac zeigt.

ten. Es ist das Binnoridul und Binnoxid. Der Gehalt von Drygen ist folgender; nach

B e r z e l i u s

	Dridul.	Drid.
Binn	88, 328.	83, 1.
Drygen	11, 972.	16, 9.

Die Davyschen Resultate treffen beinahe mit obigen überein.

- 1) Das Dridul des Zinns wird durch Behandlung des Metall's mit Salzsäure, und Zerlegung des Product's mittelst Kalien dargestellt; weil hier aber ein Hydrat entsteht, so muß dieses unter Abhaltung der atmosphärischen Luft gelinde erhitzt werden, da es dann als graues Pulver erscheint. Es ist in Säuren und Alkalien lösbar. An der atmosphärischen Luft geglüheth, geht es in Drid über. Es verbindet sich mit verschiedenen Säuren, bildet nämlich mit selbigen basische und neutrale Mischungen (Salze) — diesem ähnlich verhalten sich kalische und metallische Stoffe damit. Schwefel und Kohle zerlegt es.
- 2) Das Drid wird durch Glühen des metallischen Zinnes unter Zutritt des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft erhalten, wobei man so lange damit anhält, bis es mit einer kleinen hellen Flamme sich als weißer Dampf verflüchtiget, und sich durch Sublimation an kältere Körper absetzt. Eben so wird das Vorhergehende in vollkommenes Drid umgewandelt. Uebrigens kann es auch durch Einwirkung der Salpetersäure erhalten werden. Es besitzt eine weiße Farbe, und ist im sublimirten Zustande nadelförmig krystallisirt. Das Binnorid geht mit verschiedenen Kör-

pern Verbindungen ein, unter welchen die mit mineralischen Säuren erzeugten am bekanntesten sind.

§. 130.

Die Zinnoxidul- und Zinnoxidsalze verhalten sich gegen Reagentien nicht immer gleich.

A. Die Zinnoxidulsalze.

- 1) Leicht löslich im Wasser, mehr zerfließlich an der atmosphärischen Luft.
- 2) Metallisch fällbar durch Zink.
- 3) Alkalien fällen ein weißes Hydrat daraus, welcher von einem Ueberschusse des Alkalis wiederum gelöst wird.
- 4) Dies ist jedoch nicht mit den kohlenstoffsauren Salzen der Fall, ob sie gleich ebenfalls ein weißes Zinnoxidulhydrat daraus fällen.
- 5) Bernsteinsaure Salze (vorzüglich das Ammonialsalz) schlagen bernsteinsaures Zinnoxidul (auch als Hydrat) noch bei einer 800fachen Verdünnung als sichtbaren Niederschlag daraus nieder.
- 6) Benzoesaures Ammoniak bildet noch benzoesaures Zinnoxidul bei 10000facher Verdünnung.
- 7) Galläpfel-Tinctur bewirkt noch bei einer 15000fachen Verdünnung einen Niederschlag ²⁾.
- 8) Salzsäure Goldlösung bringt bei 40,000facher Verdünnung noch die Erscheinung einer hyacinthrothen Färbung hervor;

*) Ich weiche hier etwas von Pfaff ab, welcher in seinem schätzenswerthen Handbuche hinsichtlich der beiden letztern Prüfungsmittel ein größeres Verhältniß der Verdünnung anführt, als ich fand.

bis zu 20000facher einen dunkel purpurfarbenen Niederschlag. Der bekannte Purpur des Cassius.

- 9) Salzsäure Platinlösung noch bei 10000facher Verdünnung bräunlich-gelb.
- 10) Blausaures Eisenkali einen weißen Niederschlag noch bei 1000facher Verdünnung.
- 11) Hydrosulfuren bewirken noch eine bemerkbare bräunliche Färbung bei einer Verdünnung von 100000. Hydrothionsaures Ammoniak löst den entstandenen Niederschlag wiederum, im Ueberschusse zugesetzt, auf. Bei einer concentrirten Lösung der Zinnsalze fällt der Niederschlag mit einer mehr schwärzlichen Farbe aus.

B. Die Zinnoridsalze

stimmen im Wesentlichen mit jenen überein; ausgenommen wird:

- 1) Durch die Hydrosulfuren ein weißlich-gelber Niederschlag, als hydrothionsaures Zinnoxid, erzeugt.
- 2) Merkwürdig ist dann auch die Reaction gegen Goldauflösung. Es ist hier keine solche Erscheinung wie oben wahrzunehmen.

§. 131.

Die aus beiden Salzen abgeschiedenen Oxide liefern mit Kali und Kohle zusammengeschmolzen ein reines Zinnkorn.

§. 132.

Bei gerichtlichen Untersuchungen, im Fall eine Vergiftung mit irgend einem Zinnpräparate vorgegangen seyn konnte, ist hauptsächlich das salzsäure Zinnoxidul zu berücksichtigen, da dies einen Gegenstand der Färbekunst ausmacht. — Es besteht nach John Davy aus 62 Oxidul und 38 gewässertter Salzsäure. Auch findet sich im Handel, Behufs der Färberei, ein

Doppelsalz mit Ammoniak gebildet, aus 60 Dridul und 40 an Salzsäure, Ammoniak und Wasser. Beide Salze besitzen einen höchst unangenehmen, zusammenziehenden metallischen Geschmack.

§. 133.

Eiweiß bewirkt die Zersetzung dieser genannten Salze, indem ein flockiger, weißer Niederschlag entsteht, eben so auch die Gallerte und Galle; Letztere erzeugt eine mehr gelbliche Farbe bei dem Niederschlage. Die thierische Milch wird dadurch zum Gerinnen gebracht, und in jedem der genannten Fälle eine dreifache Verbindung dargestellt.

§. 134.

Die vegetabilischen Stoffe bewirken theilweise eine Zersetzung, besonders die an Extractivstoff und schleimigten Theilen reichen Pflanzenkörper. Auch in diesen Fällen werden dreifache Verbindungen erzeugt. Die rothe Farbe der Weine gewinnt an Intensität; namentlich aber wird mit dem Burgunder Weine ein violetter Niederschlag aus Farbstoff, Weinsäure und Zinnoxid dargestellt. Gewisse Farbstoffe, wie Fernambuk, Campchenholz und Cochenille bekommen eine lebhaftere rothe Farbe dadurch.

§. 135.

Wir haben oben gesehen, daß die Zinnoxidsalze durch Hydrofulfuren nicht mit bräunlicher, sondern gelblicher Farbe zersetzt werden. Dieser Umstand hört aber auf, sobald das Drid in Stand gesetzt wird, sich mit braunem Extractivstoff zu vereinigen. Es wird sodann eine Farbe erzeugt, ähnlich der, durch Bleisalze entstandenen. Vorzügliche Beobachtung verdient dieser Gegenstand bei gerichtlich-medizinischen Untersuchungen, so z. B. wenn man Essig, der sich in zinnernen Gefäßen befand, als bleihaltig erklären will. Selbst der destillierte Essig enthält oftmals noch schleimigte, extractive Substanzen, durch längeres

Aufbewahren erzeugt, die im Stande sind, die oben genannten Erscheinungen herbeizuführen.

§. 136.

Brechweinstein bewirkt eine schnelle Zersetzung der Zinnsalze. Der Arzt muß dieses daher bei der Hülfeleistung berücksichtigen, und andere Media anwenden. Bei Obductionen oder Untersuchung der ausgebrochenen Materien hat man nun zuvörderst die gesammte Masse mit destillirtem Wasser, unter häufigem Umrühren, einem Auskochen zu unterwerfen, und zwar mit Zusatz von reiner Salzsäure, bis dieselbe in geringem Verhältnisse prädominirt. Orfila hat gefunden, daß das salzsaure Zinnoxid eine Verbindung mit den thierischen Stoffen, auf ähnliche Weise wie Sublimat, eingeht. Meiner Beobachtung zufolge wird jedoch durch einen neuen Zusatz von Säure eine solche (Tripel)-Verbindung aufgelöst, und kann nun Nachfolgendes nächst dem Filtriren u. s. w. mit den eben genannten Prüfungsmitteln erforscht werden, wobei die Reductionsmethode nicht außer Acht gelassen werden darf, da das reine Zinnkorn leicht von andern Metallen zu unterscheiden ist.

§. 137.

Diejenigen Versuche, welche wir hinsichtlich des Bleies, das bekanntlich oftmals mit dem Zinn als Legirung vorkommt, berücksichtigen könnten, werden wir umständlicher bei jenem Siste verhandeln.

V. Vom Zinke und seinen Verbindungen.

§. 138.

Das Zink-Metall besitzt im isolirten Zustande und geschmolzen ein spec. Gew. = 6, 861; zusammengewälzt aber = 7, 1908. Es ist bläulichweiß, stark glänzend, blättrigen Gefüges, mittelmäßig hart und spröde. Bei den Hitzegraden von 100 — 150 C. jedoch sehr dehnbar, wie dieses die Verarbeitung der Zinkbleche bekunden. In der Weißglühhitze siedet es und läßt sich sodann der Sublimation unterwerfen, (jedoch bei abgehaltener atmosphärischen Luft). Es wird leicht von der verdünnten Salpetersäure und Schwefelsäure, vorzüglich bei erhöhter Temperatur, unter Oxidation aufgelöst.

§. 139.

Mit dem Sauerstoffe geht dieses Metall nur eine Verbindung als Zinkoxid ein. Es verbrennt in der Glühhitze mit bläulich-weißer Farbe zu Zinnoxid, welches sich theilweise erhebt und in lockern weißen Fäden und Klößen niederfällt. 100 Theile desselben enthalten 80, 13 Metall. Man trennt es rein aus den Zinksalzen mittelst der Kalken. Vor dem Löthrohre auf Kohle wird dasselbe unter Zusatz von Natron reducirt, indem die Kohle gleichsam nehförmig vom Oxide belegt wird.

§. 140.

Das Zink verbindet sich mit verschiedenen andern Körpern, worunter namentlich mehrere bekannte Metallgemische bemerkenswerth sind. Mit dem Quecksilber geht es in jedem Verhältnisse, als Amalgam, eine Verbindung ein. 2 Theile

Kupfer und 1 Theil Zink bilden das Messing. 12 Theile Kupfer, 1 Zinn, 1 Zink, das Tombak. 4 Theile Zink und 5 Theile Kupfer zusammengesmolzen, liefern das Punschpaß. 1 Theil Zink und 6 Theile Kupfer das Prinzmetall. 1 Theil Zink und 4 Theile Kupfer das Semilor oder Mannheimer Gold.

§. 141.

Unter den Verbindungen mit Säuren ist nun diejenige mit Schwefelsäure und Essigsäure hauptsächlich zu berücksichtigen. Im gelbsten Zustande üben diese Salze auf nachstehende Stoffe folgende Reaction, als:

- 1) Erregen sie im Munde einen unangenehmen zusammenziehend metallischen Geschmack.
- 2) Bewirken sowohl die kohlensauren wie auch ägenden Alkalien die Abscheidung des weißen Oxides, wobei letztern, wenn auch kohlensaures Ammoniak in Ueberschuß zugesetzt ist, den Niederschlag wiederum auflösen.
- 3) Phosphorsaure Alkalien bilden phosphorsaures Zinkoxid von weißer Farbe.
- 4) Desgleichen blausaures Eisenkali, nur bei 1000facher Verdünnung.
- 5) Hydrothionsäure fällt die geschwefelte Verbindung nur im neutralen Zustande des Zinksalzes.

§. 142.

Verschieden von diesen Erscheinungen ist aber dasjenige Zinksalz, welches im Handel unter dem Namen weißer Vitriol vorkommt, das gewöhnlich mit Eisen und in der Regel mit Mangan und Kupfer verunreinigt ist. Bei diesem fallen dann die mit Alkalien gemachten Niederschläge mehr gelblich oder grünlich aus, je nachdem Eisen oder Kupfer vorhanden war. Galläpfel

Tinctur und blausaures Eisenkali liefern hier gefärbte Niederschläge, so auch die Hydrosulfuren.

§. 143.

Die animalischen Substanzen, wie Milch, Gallerte, Eiweiß, Galle, bewirken eine Zersetzung der Zinksalze, indem sich theilweise eine neue Tripelverbindung erzeugt.

§. 144.

Unter den vegetabilischen Stoffen wirken besonders die mit Gerbestoff und schleimigten Antheilen versehenen, wenn auch in verschiedenen Fällen nicht sogleich, doch durch längere Berührung mit der atmosphärischen Luft zersetzend auf jene Salze. Theeausguß zeichnet sich hier vorzüglich aus.

§. 145.

Gewöhnlich bewirkt der schwefelsaure Zink an und für sich Erbrechen; ist dieses jedoch nicht der Fall, und man will mit Brechweinstein zu Hülfe kommen, so ist zu bemerken, daß der letztere keine chemische Zersetzung herbeiführt, und sodann auf beide Salze die ausgebrochene Substanz untersucht werden muß. Uebrigens liefern die Hydrosulfuren hier abweichende Erscheinungen; denn, statt daß beim Brechweinstein ein orangefarbener Niederschlag entsteht, erscheint hier ein hellerer, z. B. bei einem Verhältnisse von 1 Theil des Spießglanzpräparats zu 6 Theilen des Zinksalzes, ein dunkelcitrongelber.

§. 146.

Was wir bei dem Zinnoxide, wenn dieses im Körper vorhanden war, gesagt haben, gilt auch von diesem mit dem Unterschiede, daß man die Substanz eher mit verdünnter Salpetersäure als mit Salzsäure behandeln muß. Nach dem Filtriren wendet man die oben genannten Prüfungsmittel an.

§. 147.

Bauquelin und Deyeur ¹⁾ ²⁾ haben die Schädlichkeit des aus Zink gefertigten Küchengeschirres zur Genüge dargestellt. Nicht nur allein die schwächeren Pflanzensäuren, wie Aepfel-, Citronen- und Weinsäure, sind im Stande, dasselbe zu oxidiren und aufzulösen und es dadurch mehr oder minder schädlich dem Organismus zuzuführen, sondern selbst das Wasser, durch längeres Stehen unter Einwirkung der atmosphärischen Luft, bildet damit kohlsäuerliches Drid und erhält einen schwach metallischen Geschmack. Was über die Verbindung des Zinkes mit Kupfer zu sagen ist, davon bei diesem lethern.

VI. Das Cadmium und seine Verbindungen.

§. 148.

Da das schwefelsaure Cadmium seit einigen Jahren einen Gegenstand der Arzneikunde ausmacht, und ähnlich wie das Zink auf den Organismus wirkt, so wollen wir dessen Eigenschaften in gerichtlich-chemischer Hinsicht ebenfalls verzeichnen.

§. 149.

Das Cadmium wird durch eine besondere Proceur aus den schlesischen Zinnerzen gewonnen, und es sind vorzüglich

1) Annales de Chimie Tom. LXXXVI. pag. 51. und Gilberts Annalen XLV. 391.

2) Drfila's Zoricologie. Bd. 2. S. 22. 26.

Hermann ¹⁾, Stromeyer, Meißner, die uns jüngst hin mit der Eigenthümlichkeit dieses Metalles bekannt machten. Es besitzt ein sp. G. = 8, 604, eine dem Zinke ähnliche Farbe, ist sehr biegsam und dehnbar, schmilzt nahe der Rothglühhitze und verdampft über dem Siedepunkte des Quecksilbers. Beim Erhitzen wird ein bräunlich gelbes Orid erzeugt ²⁾. Vor dem Löthrohre auf Kohle mit Borax wird das Cadmium reducirt, während die Kohle dunkelgelb beschlagen wird. — Das Cadmium wird leicht von Salpetersäure mit Oxidation aufgelöst, so auch lösen es Essig-, Salz- und verdünnte Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas, wie beim Zinke. Die Verbindungen mit andern Metallen sind zur Zeit noch nicht so bekannt ³⁾.

§. 150.

Die Cadmiumsalze zeichnen sich durch nachstehende Eigenschaften aus:

- 1) Sind sie von metallisch zusammenziehendem Geschmack.
- 2) Werden sie durch Zink aus ihren Lösungen metallisch, in dendritischer Gestalt abgeschieden ⁴⁾.
- 3) Alkalien, in kohlensaurem und ägendem Zustande, bewirken eine Fällung des Orides mit weißer Farbe. Ammoniak löst dasselbe, in Ueberschuß zugesetzt, wie-

1) Gilberts Annalen XLVI. 209.

2) Aus 87, 45 Metall in 100 des Orides.

3) Siehe Meißner a. a. D.

4) Gilberts Annalen XLIX. S. 99. führt Meißner die Abscheidung aus einer salpetersauren Lösung mittelst Zinkes an. Auch ich kann bestätigen, daß es aus dieser im neutralen Zustande eben so gut wie aus dem schwefelsauren Salze gewonnen werden könne.

derum auf, jedoch nicht Kohlensaures. Nach Meißner¹⁾ wird das ebenfalls von den fixen Alkalien gefällte Hydrat durch Ueberschuß wieder aufgenommen, nach Stromeyer jedoch nicht. Meine Beobachtungen stimmen mit diesen letztern überein.

- 4) Phosphorsaures Natron und blausaures Eisenkali bilden bei den reinen eisenfreien Salzen in jedem Falle weiße Niederschläge.
- 5) Hydrothionsäure und die kalisch = basischen Verbindungen derselben bewirken einen citronengelben Niederschlag, also hier weicht das Cadmium sehr vom Zinke ab. Das so erzeugte Schwefelcadmium ist in Ammoniak nicht lösbar.

§. 151.

Stromeyer²⁾ führt in seiner gediegenen Abhandlung über die Darstellungskunst des Cadmiums auch den Umstand an, wie das erhaltene Drib im metallischen Zustande zurückgeführt werden könne. Dies geschieht am zweckmäßigsten mit Hülfe von Kienruß aus kleinen gläsernen oder irdenen Retorten bei mäßiger Rothglühhitze.

§. 152.

Hinsichtlich der Einwirkung des schwefel- und salpetersauren Cadmiumsalzes auf animalische und vegetabilische Stoffe, ergeben mir im Ganzen meine Versuche das Resultat, wie wir es beim Zinke bereits bemerkten. Gallerte, Milch, Eiweiß, Picromel werden davon unter theilweiser Gerinnung und Abscheidung von Flocken, als Dripelverbindungen, zersetzt. Salpeter-

1) a. a. D.

2) Schweiggers Journal XXII. S. 362.

säure, im freien Zustande, bewirkt eine Lösung derselben bei erhöhter Temperatur; und in dem mit Wasser verdünnten, sodann filtrirten Fluido, zeigen sich die oben verhandelten Reagentien activ.

§. 153.

Hinsichtlich der vegetabilischen Substanzen ist zu bemerken, daß die mit Gallussäure und Gerbestoff versehenen voluminösen, gelb-gefärbte Niederschläge damit erzeugen, und zwar im höhern Grade der Färbung, als bei den Zinksalzen.

§. 154.

Bei den gerichtlich-chemischen Untersuchungen hat man ein ähnliches Verfahren, wie bei den Zinksalzen angeführt ist, zu beobachten. Ist das Cadmiumsalz in der zu analysirenden Masse partiell als Oxid abgeschieden, (also zersetzt) so wendet man zur Abkochung in dem Porcellangefäße, zweckmäßig, Salzsäure an. Uebrigens sei man auf den Umstand, daß die Hydrosulfuren mit diesen Salzen gelb-gefärbte Niederschläge erzeugen, besonders aufmerksam, da dieses auch, wie bekannt, der Fall mit der arsenigten Säure ist, deren andere Reagentien und Eigenschaften jedoch sehr von denen des Cadmiums abweichen ¹⁾. Zur größeren Gewissenhaftigkeit und Genauigkeit verabsäume man nicht die Reductionsmethode anzuwenden, wobei wir auf den verhandelten Arsenik zurückweisen. Um das Cadmiumoxid zu

1) Bei Gelegenheit der Revisionen einiger Apotheken im Magdeburgischen, welche von der bekannten chemischen Fabrik zu Schönebeck (unter Hermanns Leitung) Zinkoxyd erhalten hatten, machte ein berühmter Medicinalbeamter die Entdeckung, daß die Lösung desselben in Säuren durch Schwefelwasserstoff gelb gefällt wurde. Man hatte für den Augenblick Verdacht auf Arsenik, bis Hermann die Gegenwart des Cadmiums darthat.

reduciren, ist es allerdings sehr nothwendig, wie auch Stro-
meyer bemerkt, aus den Geräthschaften dazu, die atmosphäri-
sche Luft zu verbannen, da zuerst diese dem Kohlenstoffe den
nothwendigen Sauerstoffgehalt abzusehen bemüht ist, und hier-
durch wenigstens Verlust und Zeitaufwand herbeigeführt wird.

VII. Vom Wismuthe und dessen Verbindungen.

§. 155.

Im reinen Zustande besitzt das Metall eine silberweiße ins
Röthliche übergehende Farbe, bei Einwirkung der atmosphärischen
Luft läuft es bunt an. Es hat einen mittelmäßigen Glanz, blättri-
ges Gefüge, ist spröde, und von einem spec. Gew. = 9, 67. —
Es schmilzt bei 247° C., kocht in schwacher Weißglühhitze, und
sublimirt dann unter Ausschluß der Luft in Blättchen. Beim
Schmelzen überzieht es sich mit einer grauen Haut, die sich bei
jeder Hinwegnahme erneuert, und die von Berzelius als ein
Suboxid angesehen wird. Vor dem Löthrohre wird das Orid
mit Kohle und Natron oder Borax rasch reducirt, und phos-
phorsaure Salze bilden damit einen blau gefärbten Fluß. Leicht
löslich ist das Wismuth in Salpeter- oder Salpetersalzsäure.

§. 156.

Dieses Metall scheint mit dem Drygen zwei Verbindungen
einzugehen, einmal als das bemerkte graue Oridul mit 8 p. c.
Drygen, und als vollkommenes Wismuthoxidul mit 17, 7 Dry-
gen. Dieses Letztere wird durch längeres Glühen, des Ersteren

unt

un'er Zutritt der Luft erhalten. Es besitzt eine gelbliche Farbe, in der Verbindung als Hydrat oder mit Salpetersäure, als basisches Salz ist dasselbe mehr weiß. Das Bismuthoxid löst sich rasch in Salzsäure auf.

§. 157.

Die Bismuthsalze im gelösten Zustande, jedoch nicht zu verdünnt, besitzen folgende Eigenschaften:

- 1) Haben sie einen Geschmack, dem des Zinksalzes ähnlich.
- 2) Werden sie durch Cadmium, Zink und Kupfer metallisch gefällt.
- 3) Kalien fällen das Oxid mit weißer Farbe.
- 4) Schwefelsaure und salzsaure Kalien bewirken die Abscheidung als schwefel- und salzsaures Bismuthoxid bis zu einer 1000fachen Verdünnung.
- 5) Chromsaure Kalien erzeugen einen gelben Niederschlag als chromsaures Bismuthoxid.
- 6) Blausaures Eisenkali einen weißen Niederschlag, bis zu 18000facher Verdünnung noch deutlich.
- 7) Galläpfel-Tinctur bewirkt einen mehr bräunlich-gelben Niederschlag, seltener rein pomeranzengelb, wie P f a f f anführt.
- 8) Hydrosulfuren bewirken noch bei einer 100000fachen Verdünnung einen schwarz-braunen Niederschlag, wodurch sich also namentlich dies Metall vom Spießglanze unterscheidet, welches letztere orangefarben gefällt wird.
- 9) Die salpetersaure Bismuthlösung wird durch Verdünnung mit vielem Wasser weiß getrübt, indem überbasisches salpetersaures Bismuthoxid als zarter Niederschlag gefällt wird, während in der Flüssigkeit saures Bismuthoxid zurückbleibt, welches durch Kalien abgeschieden mehr gelblich ausfällt.

Witting *sc.* I. Bd.

§. 158.

Das Wismuthoxid geht noch mit verschiedenen Substanzen Verbindungen ein, wovon die Mischung aus 1 Theile Wismuth, 1 Blei, 1 Zinn und 2 Quecksilber, als Amalgam zur Belegung der Spiegel in Anwendung gesetzt, die häufig Vorkommende ausmacht.

§. 159.

Die saure salpetersaure Wismuthlösung zerlegt unter den animalischen Stoffen vorzüglich das Eiweiß, Milch, Galle, womit theils voluminöse, theils flockige Absonderungen entstehen.

§. 160.

Unter den vegetabilischen Stoffen bewirkt jene Solution vorzüglich dann Decompositionen, wenn Abstringens oder Galusäure mit im Spiele war. So wirkt sie auch zerlegend auf einige Weine, vorzüglich dann, wenn diese noch jung sind, und schleimigte extractive oder weinsteinhaltige Theile besigen.

§. 161.

Bei gerichtlichen Untersuchungen hat man im Ganzen das zu beobachten, was bei allen denen Metallen erörtert wurde, die durch Einwirkung animalischer und vegetabilischer Stoffe, als besondere im Wasser unlösliche Substanzen vorhanden seyn können. Es muß auch hier ein Säureüberschuß zugefügt, jedoch vor der Prüfung nicht zu viel Wasser zur Verdünnung angewandt werden, da sie sonst das Oxid leicht abscheidet.

VIII. Vom Kupfer und seinen Verbindungen.

§. 162.

Im metallischen Zustande besitzt dasselbe eine braun-rothe Farbe, ist stark glänzend, sehr hart und elastisch, stark klingend, sehr zähe und dehnbar, von hakigem Bruch und geschmolzen von einem spec. Gew. = 8,788. Es ist bei 27° W. schmelzbar, indem es dann der Flamme ein grünlich-blaues Ansehen mittheilt. Nach Smelin soll es in noch größerer Hitze ins Sieden gerathen und mit hellem grünlichen Lichte verbrennen und sich als Drid anlegen ¹⁾. Bei trockener Luft (unter Abhaltung von Feuchtigkeiten) verändert es sich nicht. Bis zum Glühen erhitzt, überzieht es sich erst mit einer gelben, dann violetten und endlich schwarzen Rinde. Unter Einwirkung von Wasser und Luft zugleich, erzeugt es das gewässerte kohlen saure Kupferoxid von grünlicher Farbe ²⁾. Es ist leicht auflösbar unter Dridation in Salpetersäure, auch Schwefelsäure in der Hitze damit behandelt. Uebrigens wirken andere Säuren mehr oder minder darauf. Durch den Umstand der leichten Dridirbarkeit läßt sich in manchen Fällen die Schädlichkeit der Anwendung erwarten. Regulinisches Kupfer an und für sich ist nicht schädlich, doch kann der Magensaft es leicht in Drid verwandeln.

§. 163.

Mit dem Sauerstoffe geht das Kupfer zwei verschiedene

¹⁾ Gilberts Annalen XXV. S. 22.

²⁾ Wie in den verschiedenen Kupferfarben vorhanden sind, s. B. Bremer Grün u. s. w.

Verbindungen ein: als Oridul oder Protoxid, von braunrother, ins Gelbliche sich neigender Farbe, und in 100 Theilen 11 p. c. Sauerstoff, dann als Deutoxid von bräunlich-schwarzer Farbe und in 100, 20 p. c. Drygen enthaltend. Das Kupferoxidul erscheint als Hydrat mehr pommeranzengelb. Beide Oxide können in einem Reductionsfeuer, wobei das Kupfer als Metall noch nicht zum Schmelzen kommt, unter Verbindung mit Kohle (Del) und Flußmittel, regulinisch dargestellt werden. Borax erzeugt mit dem Oxide einen schönen grünen Fluß, welcher im Reductionsfeuer eine zinnoberrothe Farbe annimmt. Das Kupferoxidulhydrat geht bald unter Berührung mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft in Kupferoxidhydrat über, welches nach dem Trocknen grünlich-blau und stark metallisch schmeckend erscheint.

§. 164.

Das Kupferoxidul bildet mit der Salzsäure und Schwefelsäure (in der Kälte behandelt) einige salinische Verbindungen, die aber schon selbst durch den Einfluß des Sauerstoffes, der Feuchtigkeiten bei erhöhter Temperatur, und durch längeres Stehen, vollkommener oxidirt werden. Sie unterscheiden sich characteristisch von den Oridsalzen dadurch, daß sie durch Ammoniak pommeranzengelb gefällt werden, und sich der Niederschlag in einen Ueberschusse des Ammoniaks wieder auflöst, welche Solution durch Einwirkung der Luft gefärbt erscheint. Das blausaure Eisenkali bewirkt die Abscheidung eines weißen Niederschlags. Diese Erscheinungen weichen sehr von denen mit den Oridsalzen ab.

§. 165.

Die Oridsalze, unter welchen wir die in der Arzneikunde und technischen Gewerben bekannten Verbindungen, als Grünspan, das reine essigsaure Kupferoxid, die salpetersalz- und schwefelsauren Kupferoxidsalze u. s. w. rechnen, besitzen eine

grüne Farbe, metallischen Geschmack, sind leicht im Wasser löslich, und haben gegen Reagentien folgende Eigenschaften:

- 1) Werden sie durch Kobold, Eisen, Zink, Cadmium, Phosphor ¹⁾ metallisch gefällt.
- 2) Reine fixe Kalien in geringer Menge hinzugesetzt, bewirken einen hellgrünen Niederschlag, in größerer Menge, durch Entziehung aller Säure einen himmelblauen Niederschlag (als Hydrat) beim Erhitzen unter Wasserverlust in braunes Drid übergehend, wenn es noch Kali enthielt.
- 3) Ammoniak löst den entstandenen Niederschlag, im Ueberschusse zugesetzt, mit lasurblauer Farbe auf. Bei $\frac{1}{2000}$ Kupferoxid noch sichtbar mit blauem Stich. Dasselbe findet bei kohlensaurem Ammoniak Statt.
- 4) Kohlensaure fixe Kalien fällen das Drid als Hydrat mit grünlischer Farbe, indem es sich ebenfalls im Ueberschusse mit lasurblauer Farbe wieder löst, obgleich geringer wie bei dem Vorigen. Durch das Erhitzen wird das Drid schwärzlich gefärbt.
- 5) Klee saure Verbindungen erzeugen klee saures Kupferoxid bei $\frac{1}{300}$ Kupfergehalt, mit bläulich-weißer Farbe.
- 6) Blausaures Eisenkali einen braunrothen flockigten Niederschlag. Bei einem Gehalt von Kupferoxid = $\frac{1}{200000}$ noch röthlich gefärbt.
- 7) Hydrosulfuren erzeugen Schwefelkupfer mit bräunlich-schwarzer Farbe, noch sichtbar bei $\frac{1}{100000}$ Gehalt des Kupferoxides.

1) S. u. A. Witting in Häules Magazin der Pharmacie. Januar 1825. S. 110.

- 8) Galläpfel-Tinctur zeigt noch $\frac{1}{1000}$ des Oxides mit braunem Niederschlage an.
- 9) Chromsaure Kalien bewirken einen braunen Niederschlag als chromsaures Kupferoxid, bei einer angemessenen Verdünnung noch sichtbar.
- 10) Arsenige Säure fällt daraus arsenigt-saures Kupferoxid von grüner Farbe, vorzüglich ist dies beim Ammoniakalkupfer der Fall.

§. 166.

Das metallische Kupfer verbindet sich noch mit verschiedenen andern Substanzen. So mit dem Phosphor, Schwefel, Jodin, den Kalien bei Einwirkung des Sauerstoffes. Unter den metallischen Verbindungen bemerken wir die des Kupfers mit Gold, als rothe Karadierung.

Die von Kupfer und Platin zu Metallspiegeln, Kupfer und Silber, Kupfer und Zink, als Messing u. s. w.

§. 167.

Die Kupfersalze werden durch einige animalische Substanzen zerseht. So bewirkt Milch ein Coagulum damit. Eiweiß erzeugt einen Niederschlag von bläulicher Farbe, nicht so aber Fleischbrühe und Ösmazon. Aus den mit thierischen Stoffen gebildeten Niederschlägen kann durch einen Glühungs-Proceß das Metall regulinisch abgefondert werden, indem sich der Kohlenstoff des Sauerstoffes bemächtigt.

§. 168.

Im ersten Theil des toxicologischen Werks von Drfila finden wir die Resultate, welche Marcellin Duval in einiger Beziehung mit dem Grünspan (diese schädlichste der Kupferverbindungen nach dem Zeugnisse der achtbarsten Aerzte) anstellte. Er fand nämlich, daß der Grünspan, und insbesondre das reine effigsaure

Kupferoxid durch Zucker zerlegt wurde, ohne daß Duval eine chemische Ursache anzuerkennen scheint, sondern wohl glaubt, daß hier etwas Mechanisches obwalte. Schon im Jahre 1821 stellte ich hierüber Versuche an und machte sie bekannt ¹⁾. — Ich verweise auf die bemerkte Schrift hinsichtlich des nähern Details, und entlehne nur Folgendes aus meinen Resultaten:

- 1) Wird das essigsaure Kupferoxid am vollkommensten durch Manna zerlegt. Hierauf folgt der Zucker und dann andere zuckerhaltige Stoffe.
- 2) Zerlegten Gummi und verwandte Substanzen nur in der Wärme das Kupfersalz, wiewohl langsamer und unvollkommner.

In diesen beiden genannten Fällen entmischt sich das Kupferoxid, indem ihm nämlich Sauerstoff geraubt und selbst auf eine unvollkommne Oxidationsstufe geführt wird.

- 3) Bewirken fetten Oele eine Einhüllung des Kupferoxides, indem die Essigsäure in freien Zustand zerlegt wird.

Zur Zerlegung von 30 Gran des Salzes fand ich im Durchschnitt einige Unzen der Substanzen nöthig; rascher gieng sie unter Einwirkung des Wärmestoffes von Statten. Der Zucker war nicht sichtbarlich verändert. Eine vollkommene Reduction gelang mir nicht. Ich hielt übrigens bei diesen Operationen die atmosphärische Luft möglichst ab.

Aetherische Oele zeigten keinen Einfluß darauf. —

Unter den vegetabilischen Stoffen wirkt der Theeaufguß zerlegend auf das essigsaure Kupfersalz, nämlich durch seinen Gerbestoff.

Sonst üben die Absude der oben bei andern Metallen häu-

1) Trommsdorf's Taschenbuch für Scheidekünstler. S. 72.

fig zur Sprache gebrachten Pflanzenkörper keinen solchen Einfluß aus, daß die Hauptreagentien, wie z. B. Hydrosulfuren, Ammoniak und Metalle zur Reduction nicht wirksam erscheinen sollten. Dies gilt auch von den andern Kupfersalzen. Einhüllende schleimigte Stoffe halten jedoch verschiedentlich die bekanntesten Erscheinungen auf.

§. 169.

Der Brechweinstein zersetzt die binären Kupfersalze nicht, und die Auflösung beider mit den Prüfungsmitteln auf Kupfer versetzt, läßt eine Prädominanz der letztern wahrnehmen. Hydrosulfuren bewirken dann einen ins Gelbliche sich neigenden Niederschlag; im Ueberschuß zugesetztes Ammoniak liefert jedoch unter Einwirkung der atmosphärischen Luft bald die lasurblau gefärbte Flüssigkeit.

§. 170.

Das Ammoniakalkupfer, auch in Verbindung mit Schwefelsäure, wird dagegen durch den Brechweinstein in seiner Lösung getrübt. Hinzugesetzte Sulfuren und Ammoniak variiren merklich, auch schon bei gleichen Theilen der metallischen Körper. Die Ersteren erzeugen alsdann einen mehr pomeranzengelben Niederschlag, während das Ammoniak sich passiv verhält. Also ist der Brechweinstein hier schneller aufzufinden. Wie man sich bei gerichtlichen Untersuchungen dann weiter verhält, davon unten ein Mehreres.

§. 171.

Sobald man bei gerichtlichen Untersuchungen eine ausgebrochene oder im Magen befindliche Substanz der Analyse unterwirft, so thut man Anfangs wohl, Alles mit Wasser auszukochen, und die durchfiltrirten Flüssigkeiten zu untersuchen, dabei das Residuum wohl aufzubewahren. Waren leicht lösliche Kupfersalze vorhanden, oder wurden diese durch keine andere Stoffe

zersezt, so findet man leicht durch die genauern Prüfungsmittel das Kupfer wieder auf. Um das corpus delicti zu bekräftigen, ist es nothwendig, eine blank polirte Eisenplatte mit der Flüssigkeit in Berührung zu setzen, wo sodann das Kupfer als rothbrauner Ueberzug abgefondert wird. — Auch der Phosphor dient als vorzügliches Reagens zur Abscheidung des Kupfers in metallischer Form. Meinen Untersuchungen zufolge ist der Phosphor im Stande, gegen $\frac{1}{40000}$ des Kupferoxides in einer Flüssigkeit zu entdecken, welches als Oxid und Hydrat abgeschieden wird. Mit Ammoniak, unter Berührung der atmosphärischen Luft in Verbindung gesetzt, wird dasselbe blau gefärbt, oder auch, wenn vorher die Lösung mittelst verdünnter Salzsäure geschehen war.

Findet man in dieser Flüssigkeit keinen Kupfergehalt vor, so behandelt man, wenn vielleicht im Residuo kohlensaures oder freies Kupferoxid seyn sollte, denselben mit verdünnter Salzsäure und filtrire sodann die Flüssigkeit. Man wendet nun grade die Prüfungsmittel wie oben an.

Sollte sich auf diese Weise noch kein Kupfergehalt zeigen, so schlage man den Weg ein, wie er bei phytochemischen Untersuchungen gewählt wird. Man glühe den Rückstand im Tiegel und verbrenne ihn zu Asche, worauf sodann diese letztere zuerst mit verdünnter Salzsäure und Ammoniak, und sodann mit einem polirten Eisenstabe behandelt wird. Waren auch nur Spuren von Kupfer vorhanden, so wird entweder die blaue Farbe oder die Reduction durchs Eisen es bekunden.

§. 172.

Waren Kupferoxidverbindungen und Brechweinstein, den der Arzt vielleicht anwenden könnte, in der ausgebrochenen Masse vorhanden, so wird, im Fall jener im ziemlichen Verhältnisse gegenwärtig gewesen, in der zuerst abfiltrirten Flüssigkeit, wie oben bemerkt, gleich kein Kupfer wahrzunehmen seyn. Man

muß daher nun sein Augenmerk auf den Rückstand richten, und ihn zuerst entweder mit Säure und Wasser behandeln, oder dem Einäschungsproceß unterwerfen, und sodann, wie angegeben, verfahren. Auf jeden Fall wird hier das Kupfer dem Forscher nicht entgehen.

§. 173.

Drfila führt an, daß Eller in Berlin, welcher sich vielfach mit der Einwirkung des Kupfers auf verschiedene chemische Substanzen, z. B. Salz, Wein u. s. w. beschäftigte, gefunden hat, daß 5 Pfund weißer Franzwein im Stande waren, von einem Kupfergefäße, in welchem derselbe gebracht wurde, so viel Orib aufzunehmen, daß 21 Gran essigsaures (wohl apfelsaures oder weinsteinsaures?) Kupfer erzeugt wurden. Drfila leugnet dagegen (Toxicologie Bd. 1. S. 317.), daß gewöhnliches Wasser, wenn es in kupfernen Geschirren stand, nicht im Stande sey, wegen der Unlöslichkeit des Kupferoxydes, dieses letztere, im kohlenfauren Zustande gebildete, aufzunehmen. Man hat sich hier begnügt, sogleich einige Prüfungsmittel anzuwenden. Diesem Geständniß muß ich widersprechen, da ich Gelegenheit hatte, in meiner Praxis ein solches Wasser, welches in einem messingnen Eimer einige Tage gestanden, zu untersuchen.

Obgleich Anfangs die gewöhnlichen Reagentien jenes Metall nicht verriethen, so fand die Ausmittlung des mechanisch abgelösten kohlenfauren Kupferoxydes doch Statt, als das Wasser zur Trockniß eingedampft, und der Rückstand ausgeglüht und mit Säuren weiter behandelt war. Die polirte Eisenstange, wie auch Phosphor, gaben es zu erkennen. Individua, welche von diesem Wasser genossen hatten (Kinder) waren mit Kolik heimgesucht worden.

IX. Vom Silber und seinen Verbindungen.

§. 174.

Das Silber ist im reinen Zustande vollkommen weiß, stark metallisch, glänzend, elastisch dehnbar, und im geschmolzenen von 10, 474 spec. Gew. Bei 28° W. ist es schmelzbar und bei der höchsten Hitze mittelst der Brennspiegel und des Knallgasgebläses unter Aufwallen in weißen Dämpfen zu verflüchtigen¹⁾. Durch Einwirkung der Luft wird es nicht verändert oder oxidirt, jedoch durch Salpetersäure, welche es rasch auflöst, und die das eigentliche Lösungsmittel desselben ausmacht.

§. 175.

Das Silber bildet mit dem Sauerstoffe nur ein Oxid, (obgleich Faraday und Ritter ein Suboxid anerkennen wollen), das von brauner Farbe ist, sich unter Einwirkung des Lichts bei erhöhter Temperatur reducirt, und vor dem Löthrohre (ohne Kohle) mit Borax theilweise ein Silberkorn, theilweise ein opalfarbenes, so wie mit Phosphorsalz ein gelbliches Glas bildet. Mit der Salzsäure und Schwefelsäure geht es schwer lösliche, mit der Essigsäure dagegen leichter lösliche Verbindungen ein. — Da das salzsaure Silberoxid bei analytischen Untersuchungen oftmals dargestellt werden muß, so diene es zur Nachricht, daß dessen Bestandtheile in 100 Theilen

1) Uebrigens hege ich die Vermuthung, daß bei den Reductions-Processen dieses Metalles aus der salzsauren Verbindung eine theilweise Verflüchtigung von Statt finden.

75, 328 Silber, 5, 575 Drygen und 19, 097 Salzsäure aus-
machen. Das Drid enthält in 100 6, 89 Sauerstoff.

§. 176.

Unter den Silberfalgzen, so weit sie in toxicologisch-chemi-
scher Beziehung Interesse verdienen, steht namentlich das salpe-
tersaure Silberoxid, sowohl krystallisirt, wie auch geschmolzen
(als Höllenstein) oben an. Es wirkt in den thierischen
Organismus sehr zerstörend, färbt die Theile desselben
schwarz, schmeckt metallisch zusammenziehend bitter, und besigt (wie
auch die andern leicht löslichen Silberfalgze) folgende Eigen-
schaften:

- 1) Salzsäure und deren Salze fällen dasselbe als salzsaures
Silberoxid mit käsigem flockigen Ansehen, selbst noch bei
einer 120000fachen Verdünnung als opalisirendes Flui-
dum wahrnehmbar, durch Einwirkung des Lichtstoffes
violett werdend.
- 2) Kohlensaure Kalien fällen jene Salze weiß.
- 3) Fixe ägende Kalien scheiden ein graulich braunes
Drid ab.
- 4) Ammoniak trübt die Lösung Anfangs, dann hellt es die-
selbe wieder auf.
- 5) Phosphorsaure Kalien bewirken noch eine Trübung als
phosphorsaures Silberoxid, bei einer 10,000fachen Ver-
dünnung gelblich erscheinend.
- 6) Hydrocyanfaures Eisenkali erregt noch einen weißen
flockigen Niederschlag bei einer Verdünnung zu 10,000.
- 7) Arsenikfaure Kalien fällen es rothbraun, arsenikfaure
Kalien dagegen citronengelb.
- 8) Hydrosulfuren bewirken einen Niederschlag, bei der
20000fachen Verdünnung noch bemerkbar.

9) Galläpfel-Zinctur wird bei 1000facher Verdünnung noch merklich braun gefärbt.

§. 177.

Das Silber geht mit andern Stoffen noch verschiedenartige Mischungen ein. So verbindet es sich mit der Mehrzahl der Metalle mit dem Schwefel, Phosphor u. s. w. Eine für uns in chemisch-toxicologischer Beziehung bemerkenswerthe Verbindung ist das neuerdings von Liebig, Gay-Lussac und auch mir verhandelte Knallsilber und mittelst der Silberknallsäure erzeugten knallsauren Salze. Am Ende der Abhandlung über Silber habe ich die Haupteigenschaften der letztern mit aufgeführt.

§. 178.

Eiweiß fällt das salpetersaure Silber in Form geronnener Stücke von weißer Farbe, in einem Ueberschuß wiederum lösbar. Bouillon, im ziemlichen Verhältniß zugefetzt, liefert einen weiß-gelblichen schweren Niederschlag, und die Milch wird coagulirt. Diese Erscheinungen finden auch mit andern Silbersalzen Statt. Picromel wird gelb gefällt. Es werden auch hier Tripelverbindungen erzeugt.

§. 179.

Unter den vegetabilischen Stoffen sind deren vorzüglich auf die Silbersalze zersetzend, welche mit Gerbestoff versehen sind. So z. B. Theeaufguß, die abstringirenden Rothweine, dann vorzüglich, wenn sie noch jung sind, und noch prädominirend weinstein- und apfelsaure Salze besitzen. Schleimigte Absude, z. B. von Perlgrauen u. s. w., scheinen keine chemische Reaction auszuüben, ferner nicht die Absude von Sellerie, Petersilien u. s. w., denn die eigenthümlichen Reagentien fahren auch in diesen Fällen fort sich getreu zu bleiben. Fette Oele wirken nur

einhüllend und verschiedentlich die Reaction verzögernd, doch nicht so bei den Hydrosulfuren.

§. 180.

Setzt man in einem mäßigen Verhältnisse die Solution des Brechweinsteins zu irgend einem löslichen Silbersalze, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher durch mehr hinzugesetztes (reines) Wasser wiederum lösbar erscheint. Die nun klar gewordene Flüssigkeit lieferte mit den weißen oben genannten Prüfungsmitteln übereinstimmende Erscheinungen, nur waren nachfolgende Resultate zu bemerken:

- a) Hydrosulfuren erzeugten zuerst einen orangefarbenen, dann mehr ins Braune sich neigenden Niederschlag. Also zuerst schien sich die Reaction gleichsam nur für das Spießglanzoxid einschränken zu wollen.
- b) Arseniksaure Alkalien, namentlich das Kali, bewirkten einen fleischfarbenen Niederschlag, durch Einwirkung des Lichtes mehr dunkel werdend.

§. 181.

Sobald man Gelegenheit hat, die ausgebrochenen oder in andern Theilen des Körpers befindlichen Substanzen zu untersuchen, so ist der erste Schritt der, daß man die Substanz mit Wasser auskocht, und dann die filtrirte Flüssigkeit genauer untersucht. So auch wird im andern Falle der Rückstand verkohlt und nun mittelst Salpetersäure, die Anfangs nicht zu verdünnt sey, ausgekocht; hierauf mehr Wasser hinzugesetzt, filtrirt, und dann der bekannten oben angeführten Prüfung unterworfen. Die abgeschiedenen Dribe behandle man, wie angezeigt, zur Reduction. Am zweckmäßigsten wendet man dazu das salzsaure Silberoxid an.

§. 182.

Als merkwürdige Verbindung des Silbers erkennen wir

noch das Knallsilber, nach Howard, oder silberknallsaures Silber, und andere basisch-metallische Substanzen, aus der Vereinigung mit der Silberknallsäure entsprungen. Liebig und Gay-Lussac¹⁾ haben in der neuesten Zeit hierüber eine Anzahl Versuche angestellt und solche Eigenthümlichkeiten aufgefunden, die auch wir in toxicologisch-chemischer Beziehung nicht unberücksichtigt lassen wollen. Neuerdings habe ich²⁾ jene Experimente weiter verfolgt.

§. 183.

Ich habe in einem, im Kastnerschen Archive gelieferten Aufsatze, eine Vorschrift zur Darstellung jenes Salzes gegeben, die hinsichtlich der quantitativen Zusammensetzung der zur Erzeugung der Verbindung nothwendigen Stoffe, verschieden von der Gay-Lussac und Liebig'schen ist. Ich fand (beiläufig erwähnt), daß folgende Vorschrift eine hinreichende Menge liefert. 60 Gran reines Silber wurden in einer 8 Unzen haltigen Phiole mit einer rauchenden Salpetersäure = 1, 420 spec. Gew. und namentlich mit 10 Drachmen derselben übergossen, und hierzu noch Drachmen reines Wasser gesetzt, sodann beim Lampenfeuer die Mischung erhitzt, wobei sich gleich das nitride Gas entwickelt. Sobald die Ebschung geschehen war, setzte ich $1\frac{1}{2}$ Unzen 0, 98 p. c. haltigen Alkohol hinzu. Bei dem ersten Aufwallen entwickelt sich neben dem salpetersalzsauren Gase ein Antheil Salpeteräther. Ist das Aufwallen ziemlich vorüber, wobei die Mischung ein trübes milchigtes Ansehen bekommt, so wird die

1) Gilberts Annalen 1825. St. 12., ferner Annales de Chimie. Tom. XXV. Annalen der Physik von Poggendorf. St. 5. 1824. Kastners Archiv. Bd. 2. Heft 1.

2) Kastners Archiv der Naturkunde.

Phiole erhitzt und dann noch $\frac{1}{2}$ Unze Salpetersäure von 1, 420 spec. Gew. nach und nach hinzugefügt. Jetzt geräth das Ganze wiederum von selbst ins Aufwallen, wobei sich auf der Oberfläche kleine Kügelchen zeigen, die stets detonirend zerplagen. Es scheidet sich in weißen krystallinischen Flocken ein Salz ab, welches nach und nach durch das Abkühlen vermehrt wird. Gewöhnlich warte ich den Zeitraum von 12 Stunden ab, wo sodann auf dem Boden eine beträchtliche Menge Knallsilber erzeugt wird. Nach gehörigem Abspülen mit kaltem Wasser erhielt ich im Durchschnitt 90 Gran desselben, mit solchen Eigenschaften, wie man sie von diesem Präparate erwarten kann.

§. 184.

Das Knallsilber detonirt bei geringer Friction, vorzüglich wenn es zwischen harten Körpern zerrieben wird, weshalb der Arbeiter hier möglichst behutsam zu Werke gehen muß. Alle diese Eigenschaften finden auch bei den zahlreichen andern Verbindungen Statt. Wir haben über die Zusammensetzung dieser Substanz von Gay-Lussac und Liebig jene interessanten Resultate erhalten, die ich bestätigt fand, und die uns zugleich über die zweifache tödtliche Wirkung des Knallsilbers (und der Silberknallsauren Salze) auf den thierischen Organismus nähere Belehrung ertheilen.

§. 185.

Die Haupteigenschaften des Silbersublimates sind nun folgende:

- a) Der Geschmack ist metallisch-bitter.
- b) Die Farbe der Krystalle ist weiß, sich durch den Lichtstoff schwärzend.
- c) Durch die Friction leicht detonirend: 100° Centesimal bewirken

- bewirken die Entzündung noch nicht. Einem electrifirten Conductor genähert, findet dieselbe Erscheinung Statt.
- d) Desgleichen befördert concentrirte Schwefelsäure sogleich die Detonation.
- e) Wird das Knallsilber mit verschiedenen Körpern, z. B. Kalien, unter gehörigen Cautelen in Berührung gesetzt, so wird Silberoxid abgeschieden, und das gebildete Kalisalz ist mit den fulminirenden Eigenschaften versehen.
- f) Diese Zersetzung geschieht vollkommener, wenn statt der freien Kalien gebundene in Anwendung gesetzt werden. Z. B. Chlorkalien.
- g) Wird Kalkwasser zu Knallsilber gesetzt, so verschwindet dieses letztere binnen Kurzem, und es fällt ein schwarzes Pulver zu Boden. Die hiervon filtrirte Flüssigkeit wurde milchigt, wenn Salpetersäure hinzukam, und gab einen weißen Niederschlag, der getrocknet, alle Eigenschaften des Knallsilbers besitzt.
- h) Setzt man dem Knallsilber, vorzüglich bei Anwendung der mit Kalien gebildeten Salzen, einen Ueberschuß von Salzsäure oder Keesäure bei erhöhter Temperatur im schicklichen Apparate hinzu, so wird sich ein bemerkbarer Geruch nach Ammoniak und Cyanogen zeigen, oder sich auch beide Substanzen zugleich entwickeln, in dem Maas, daß bei einer raschen Destillation das übergehende Fluidum damit beladen wird.
- i) Werden gewisse Gewichtstheile, 2 Decigrammen dieses Salzes, und zehn Grammen Kupferoxides in einer Glasröhre erhitzt, so entwickelt sich ein Gasgemenge, welches genau aus zwei Theilen Kohlensäure und einem Theile Stickstoff zusammengesetzt ist.

Im Knallsilber oder in dessen Säure sind der Kohlenstoff und Stickstoff im Verhältnisse wie im Cyanogen vorhanden.

§. 186.

Das Knallsilber ist schwer löslich im Wasser, und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von dem salpetersauren Silberoxide. Uebrigens verhält sich eine solche Lösung gerade wie dieselbere mit den Reagentien auf salpetersaures Silberoxid. Es wird dieselbe leicht durch Einfluß des Lichtstoffes röthlich gefärbt, erzeugt mit Hydrosulfuren farbige Niederschläge, und wird durch salzsaure Salze weiß, durch arseniksaure Salze roth-bräunlich gefällt. In Verbindung mit oben genannten vegetabilischen Stoffen verhält es sich wiederum wie das salpetersaure Silber Salz. Eben so ist es der Fall mit allen silberknallsauren Salzen, Kali-Barit-Natron-Verbindungen.

§. 187.

Wir haben nun aber noch vorzüglich die von Liebig zuerst entdeckte Säure zu berücksichtigen, deren Existenz wir aus den Eigenschaften des Knallsilbers, wenn es in Vereinigung mit Wasser und kalischen Stoffen in Berührung gesetzt wird, vermuten können. Ich verweise hierbei nochmals auf die von mir oben angeführten Quellen und entnehme aus diesen bloß die Hauptsache.

§. 188.

Im isolirten Zustande kann man diese Säure, so wie sie in den Knallpräparaten zugegen ist, nicht rein abscheiden, sondern mit Antheilen Silberoxydes. Es ist Liebig, wie auch mir, gelungen, durch Zerlegung des Knallsilbers mittelst Salpetersäure in der Wärme eine eigenthümliche krystallinische Substanz abzuscheiden, die er mit dem Namen Silberknallsäure bezeichnete. Ich habe zur Darstellung derselben noch am zweckmäßigsten das Kalisalz gefunden, und zwar, indem 1 Theil derselben mit der 30fachen Menge Wassers (ohne Umrühren mit

ein
fitt
hin
gef
dem
Kry

einem Glasstabe, wegen der möglichen Explosion) gelöst, das Ganze filtrirt und sodann so lange mäßig starke reine Salpetersäure hinzugefügt wird, bis die Uebersättigung im geringern Grade geschehen ist. Die Flüssigkeit wird heiß filtrirt, wobei sich nach dem Erkalten Gruppen von nadelförmig prismatischen weißen Krystallen absondern, die folgende Eigenschaften besitzen:

- 1) Ist der Geschmack metallisch scharf abstringirend.
- 2) Im kalten Wasser nur in 60 Theilen bei mittlerer Temperatur löslich. Im siedenden Wasser wie 1 zu 20; sich in der Kälte wieder abscheidend.
- 3) Im absoluten Alkohol unlöslich, wie auch im Aether, Terpentinöl, und in ätherischen Oelen.
- 4) 1 Theil mit 20 Theilen Essigsäure gekocht, bewirkte eine Lösung; bei längerem Kochen schied sich Silberoxid aus.
- 5) Zu gleichen Theilen mit Salzsäure behandelt, bewirkte diese sowohl in der Kälte wie in der Wärme eine sehr rasche Zersetzung. — Es erzeugte sich salzsaures Silberoxid als unlöslicher Niederschlag, sodann entwickelte sich Ammoniak und Cyanogen. Dagegen enthielt die überstehende Flüssigkeit salzsaures Ammoniak.
- 6) Aehnliche Erscheinungen zeigte die Kleeensäure.
- 7) 1 Theil mit 10 Theilen Salpetersäure behandelt, bewirkte die Absonderung eines weißen Pulvers, das in unveränderter Knallsäure bestand. 1 Theil mit 30 Theilen erhitzt, verursachte die Entwicklung von Salpetergas; es erfolgte Auflösung, wobei sich Kleeensäure erzeugte, die leicht durch Kalk abgetrennt werden konnte, wenn derselbe nicht im Ueberschuß zugesetzt war, indem aus der hier filtrirten Flüssigkeit noch Kalien einen bräunlichen Niederschlag absonderten, der in Silberoxid bestand.

- 8) Schwefelsäure in concentrirtem Zustande hinzugesetzt, bewirkte eine Detonation mit Entwicklung von Licht, Cyanogen und Ammoniak. Eben so detonirte die Substanz für sich durch Hitze oder Friction.
- 9) Lackmuspapier wurde von der Substanz roth gefärbt. Die Reaction hörte auf, als die Säure mit 60 Theilen siedenden Wassers verdünnt war.
- 10) Fernambuckpapier wurde bräunlich gefärbt.
- 11) Mit Kalien und metallischen Basen geht sie Verbindungen meistens zu krystallinischen Salzen ein, die bei der Zersetzung die angeführten Eigenschaften besitzen.

Aus der Entwicklung des Blausstoffes und Ammoniak's bemerken wir, daß Liebig den Gehalt des letzteren nur als ein neues Product durch die Einwirkung der Stoffe auf einander ansieht, und nicht das Ammoniak mit als Bestandtheil der Silberknallsäure zählt, sondern namentlich als wirkende Ursache der fulminirenden Eigenschaften nur das Cyanogen betrachtet.

Er hat ferner das schöne Resultat erhalten, daß die Knallsäuren, auch ohne Antheil von Silber, im Stande sind, mit andern Metallen Verbindungen einzugehen, wobei jedoch stets ein Antheil des Metalles mit der Knallsäure (Cyanogen) eine Verbindung eingeht. So verhält es sich mit dem Quecksilber, Wismuth, Gold u. s. w. Man würde daher z. B. Knallquecksilber mit dem Namen Quecksilber — Knallsaures Quecksilber u. bezeichnen müssen. Eben so würde man zu der Verbindung des Kalis-Natron-Ammoniak's mit der Quecksilberknallsäure, Quecksilberknallsaures-Kali-Natron-Ammoniak sagen müssen.

Alle diese Salze wirken ähnlich wie die Silberknallsauren Verbindungen.

§. 189.

Die Analyse des Knallsilbers hat in 100 Theilen desselben auffinden lassen:

= 17, 160 Cyanogen.

= 77, 528 Silberoxid. = 72, 187 Metall. + 5, 341 Oxygen.

Uebrigens liefern die bemerkten Abhandlungen die Zusammensetzung einer Reihe hierher gehöriger Salze.

§. 190.

Schon Kastner war früher vor Erscheinung der Liebig'schen Arbeiten von der Möglichkeit der Gegenwart der Blausäure überzeugt, wenn anders er auch nur die bildenden Elemente derselben bezeichnete. Er nahm, außer dem Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, auch noch den Sauerstoff darin an, und in der Säure selbst weinigte salpetrige Säure nebst Silberoxid. So fand er ferner, daß man Ammoniak in dem verhandelten Howar'd'schen Knallsilber nicht annehmen könne, da dasselbe, mit Kalien gerieben, es nicht entwickelte ¹⁾.

§. 191.

Nachdem wir die Hauptsachen angeführt haben, werden wir beachten, ob diese Knallpräparate, und also zunächst als häufiger vorkommend, jenes Knallsilber auch in Vergleich der einfachen Silbersalze in toxicologisch-chemischer Beziehung eine besondere Berücksichtigung verdient. Buchner ²⁾ führt eine kurze Notiz an, daß das Fulminat höchst verderbliche Eigenschaften auf den Organismus äußere, indem Cyanogen vorhanden sey. Meine Versuche haben mich belehrt, daß diese Silberknall-

1) Buchner's Repertorium. Bd. 12. Hft. 5.

2) Dessen Toxicologie.

sauren Verbindungen bei erhöhter Temperatur und unter Einwirkung gewisser animalischer Substanzen, namentlich Eiweiß, Galle u. s. w. in ihre Bestandtheile zerlegt werden, und durch Zersetzung sich in der Flüssigkeit Hydrocyanäure erzeugt, deren Gegenwart man auf nachbemerktem Wege darzuthun im Stande ist, wenn alsbald nach einem möglichen Todesfall die Contenta, z. B. des Magens, einer Untersuchung unterworfen werden.

Es ist zu vermuthen, daß schon bei längerer Berührung des Knallsilbers und ähnlicher Salze mit den Magenhäuten, und den stets hier befindlichen Substanzen thierischen Ursprunges, die Erzeugung der Hydrocyanäure gedacht werden könne.

Vermuthet man dieselbe in einem oben angezeigten Vergiftungsfalle, nur in der ausgebrochenen Materie, oder in der in dem Innern der Theile vorhandenen, so verfährt man am zweckmäßigsten zur Ausmittelung nach der Methode von Lassaigne ¹⁾.

Man unterwirft nämlich die Substanzen und zerkleinerten Gedärme mit Zusatz von etwas Wasser der Destillation in einer Tubulat-Retorte bis auf Verminderung des achten Theils, wobei die höchst flüchtige Blausäure bald übergeht. Schon der Geruch des Destillates wird die etwa größere Menge anzeigen, noch mehr aber die chemische Reaction, indem man zuerst zur Sättigung etwas Kali hinzufügt, und hierauf schwefelsaures Eisenoxyd behutsam, bis zur Erscheinung eines blauen Niederschlages. Auf diese Weise kann noch $\frac{1}{10000}$ angezeigt werden. Ein Weiteres werden wir bei der Blausäure und ihren vornehmsten

1) Archives generales de Médecine. Août 1824.

Salzen selbst erörtern. Das rückständige Silberoxid kann nach der bei den Silbersalzen angeführten Methode ausgemittelt werden, weshalb man dann den Rückstand in der Retorte der weitem Analyse unterwerfen muß.

§. 192.

Mit dem Knall-Quecksilber, Wismuth, Kupfer u. s. w. hat es eine ähnliche Bewandniß. Zuerst muß die etwanige Hydrocyan säure, und dann die Metalloxide, nach der bei den einzelnen Metallen gegebenen Erklärung, aufgesucht werden.

X. Vom Golde und seinen Verbindungen.

§. 193.

Im reinen Zustande besitzt das Gold eine gelbe Farbe, ist stark glänzend, sehr weich und dehnbar, geschmolzen von 19, 2 spec. Gew. Bei 32° W. schmelzbar, und nur in den höchsten Hitze graden mit Hülfe des Neumannschen Gebläses oder der Brennspiegel sich verflüchtigend. Die atmosphärische Luft bewirkt keine Veränderung, und nur die Salpetersalzsäure ist im Stande dieses Metall zu lösen.

§. 194.

Der Sauerstoff scheint sich mit diesem Metalle in zwei verschiedenen Verhältnissen zu verbinden, wobei das unvollkommene Orid eine purpurrothe und das vollkommene Orid eine

bräunlich-schwarze Farbe besitzt ¹⁾). Dieses letztere verbindet sich mit Antheilen Wassers zu Hydrat von einer Kastanienbraunen Farbe. Der Flamme des Bithrohres ausgesetzt, reducirt sich dasselbe, verbindet sich als Metall, jedoch nicht mit den Schmelzmitteln, z. B. den borax- und phosphorsauren Salzen. Uebrigens geht das Gold mit verschiedenen andern Metallen Verbindungen ein. Als Oxyd mit Kalien, Phosphor u. s. w.

§. 195.

Das salpetersaure Goldoxyd ist wohl die Goldverbindung, welche am meisten in toxicologischer Beziehung zu berücksichtigen seyn dürfte. Sie besitzt nachstehende Eigenschaften:

- 1) Schmeckt sie scharf, bitterlich und färbt die Haut purpurroth.
- 2) Salzsaures Zinnoxidul verursacht einen purpurrothen Niederschlag darin; noch bei einer 4000fachen Verdünnung wird die Solution schwach bräunlich gefärbt.
- 3) Reines Kali bewirkt zuerst eine röthlich-gelbe Färbung und läßt nach dem Erhitzen einen ähnlichen flockigten Niederschlag von Goldoxydhydrat, salzsauren Gold und Kali fallen. Bei diesen Erscheinungen ist es nothwendig, daß das Kali nicht zur vollkommenen Sättigung der Säure hinzugesetzt werde. Wird es bis zum Ueberschuß hinzugesetzt, so geschieht eine Verdunkelung der Farbe, unter Zuziehung der Wärme eine gelblich-grüne, und sodann fällt kalihaltiges Goldoxyd nieder, jedoch im geringsten Theile, wobei die überschüssige Lösung salzsaures Goldoxyd-Kali enthält.

1) Das erste Goldoxyd enthält nach Fourcroy 6 p. c. Das zweite nach Proust gegen 24 p. c. Oxygen.

- 4) Ammoniak schlägt ein röthlich-gelbes, beim Trocknen dunkler werdendes Pulver nieder, das bekannte Knallgold, so wie das Silber heftig detonirend.
- 5) Schwefelsaures Eisenoxidul bewirkt die Reduction desselben, indem es als röthlich-braunes Pulver und als auf der Flüssigkeit schwimmende Goldhaut, erscheint.
- 6) Hydrosulfuren bewirken bei 2000facher Verdünnung noch eine bräunliche Färbung.
- 7) Galläpfel-Tinctur schlägt das Goldpulver aus concentrirter Solution dunkelroth-braun nieder, bei großer Verdünnung blaß violett.
- 8) Abgedunstet krystallisirt es in hellgelben vierseitigen Säulen und abgestumpften Octaedern, die an der feuchten Luft zerfließlich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.
- 9) Das salpetersaure Quecksilberoxidul bewirkt noch bei hoher Verdünnung einen ins Schwärzliche übergehenden Niederschlag, beide Metalle enthaltend.

§. 196.

Das salzsaure Gold bewirkt die Zersetzung verschiedener thierischer Substanzen. So erzeugt sich mit dem Eiweiß ein reichhaltiger, flockiger goldgeber Niederschlag; durch Milch werden geronnene Flocken abgeschieden. Menschengalle, in bedeutender Quantität hinzugefügt, bewirkt einen ins Violette schielenden Niederschlag.

§. 197.

Mit vegetabilischen Stoffen, Abkochungen verschiedener schleimiger Gewächse und Küchengewächse zusammen verbunden und die obigen Prüfungsmittel zugesetzt, fand ich keine abweichende Resultate, als vielleicht nur die, welche die Farbe der Substanz selbst herbeiführte. So z. B. werden die Abkochungen von Pe-

terfilie, Allium u. s. w. mehr grün gefärbt, und liefern dann mit Kalien grünlich-braune Niederschläge.

§. 198.

Brechweinstein zerfällt an und für sich die salzsaure Goldlösung nicht. In verschiedenen Verhältnissen mit der Lehtern zusammengebracht, bewirken Hydrosulfuren noch immer die mit dem Spießglanzoxidul eigenthümlichen orangefarbenen Niederschläge; dagegen fällt mit Kalien wohl der sonst braunere Niederschlag mehr hell aus.

§. 199.

Hat man die Untersuchung auf Goldoxid oder salzsaures Gold der ausgebrochenen oder im Magen vorgefundenen Substanz zu unternehmen, so muß man zuerst bedacht seyn, ob vielleicht gegebene Gegenmittel eine Zersetzung (namentlich des salzsauren Metall's) herbeigeführt haben könnten. Man kocht zuerst die Substanz mit Wasser aus und filtrirt sie, wobei die eben bemerkten Reagentien den weitem Weg bezeichnen werden. Rücksicht nimmt man dann zugleich auf etwa vorhandenen Brechweinstein, wobei man die Niederschläge sammelt und nach dem Trocknen mit etwas Natron der Reduction unterwirft, indem schon ohne Kohle sich ein Goldkorn abscheiden wird. War im Rückstand vielleicht das Goldoxid vorhanden, so behandelt man denselben mit Salpetersäure (auch nur mit Salzsäure) und verfährt unter Zusatz von Wasser wie oben. — Auch hier könnte durch Zersetzung des (zum Erbrechen benötigten) Brechweinsteins, etwas Spießglanzoxid vorhanden seyn, wobei die Reductionsmethode dann das Weitere ausweist. Man kann übrigens schon hin und wieder darauf rechnen, daß die Einwirkung der Wärme, selbst die Magenhäute, eine theilweise Des-

oxidation des Goldoxydes bewerkstelligen können, weshalb ich auch die Salpetersalzsäure mit in Vorschlag bringe.

XI. Vom Platin und seinen Verbindungen.

§. 200.

Dieses Metall besitzt im reinen Zustande eine stahlgraue ins Silberweiße übergehende Farbe, feinkörnigten Bruch, ist sehr dehnbar, hat gehämmert gegen 21 sp. Gew., als Draht schmilzt es vor dem Knallgebläsefeuer unter Funkenprühen, und wird durch Salpetersalzsäure (wie das Gold) am schnellsten gelöst.

§. 201.

Mit dem Sauerstoffe geht dasselbe verschiedene Verbindungen ein, als Oxydul oder Oxyd. Durch das Verbrennen im Strome von Wasserstoff- und Sauerstoffgas, oder durch Einwirkung eines ansehnlichen galvanischen Apparates und der atmosphärischen Luft wird ersteres erzeugt. Dieses graue Pulver enthält 5 p. c. Sauerstoff. Das höhere Oxyd von gelber Farbe erhält man durch Auflösung in Säure, Fällung mit Kali, Abscheidung des Kalis mit Schwefelsäure u. s. w. Nach Chenevix enthält dasselbe gegen 10 p. c. Sauerstoff. — Das Oxyd ist leicht löslich in den Säuren. Uebrigens kommt es nach der Reduction nur bei einer heftigen Hitze zum Fluß. Das metallische Platin geht Verbindungen mit Boron, Phosphor, Kohle, das Oxyd dagegen mit Kalien ein.

§. 202.

In toxicologisch-chemischer Beziehung haben wir nun besonders das flüssige salzsaure Platinoxid zu berücksichtigen. Es besitzt in mehr concentrirtem Zustande eine dunkelgelbe Farbe und giebt beim Verdunsten eine dunkelrothe krystallinische Salzmasse, die luftbeständig und schwer löslich im Wasser erscheint. Es characterisirt sich das salzsaure Platinoxid noch durch folgende Eigenschaften:

- 1) Fällt verschiedene (zur Reduction geschickte) Metalle das Platin regulinisch.
- 2) Desgleichen auch der Phosphor, das Phosphorhydrogengas.
- 3) Hydrosulfuren bewirken eine schwärzliche blaue Färbung.
- 4) Salzsaures Ammoniak bewirkt unter Erscheinung eines gelben krystallinischen Niederschlages die Erzeugung eines Doppelsalzes aus Salzsäure, Ammoniak und Platinoxid, bei noch 200facher Verdünnung.
- 5) Kalisalze bewirken eine ähnliche Erscheinung mit mehr röthlicher Farbe. Die Natronverbindung ist leicht löslich in Weingeist und Wasser.
- 6) Kalkwasser (ägendes) und kohlen-saurer Kalk fällen das Oxid.
- 7) Wird das mit Salmiak dargestellte Salz nach gehörigem Trocknen geglüht, so findet man als Rückstand eine mausfarbene Substanz, die unter dem Polirstab metallisch glänzend wird, sich als reducirtes Platin ausweist, jedoch erst bei einer starken Glühhitze zum Schmelzen gebracht werden kann.

Gene Schwamm-Platina entzündet sich nach den wichtigen und interessanten Versuchen Dobbereiner's in einem Gemisch von Hydrogengas und atmosphärischer Luft oder Sauer-

stoffgas, mit lebhafter Flamme unter Erzeugung von Wasser und Platinoxid.

§. 203.

Das salzsaure Platinoxid verhält sich nach meinen Versuchen auf verschiedene animalische und vegetabilische Substanzen wie das salzsaure Goldoxid. Eiweiß, Milch, Picromel, Galle, werden davon zersezt. Wenig Hindernisse zur Erkennung der Platina mittelst der oben bemerkten Reagention setzen derselben die vegetabilischen Stoffe entgegen. Das Platinoxid wird jedoch durch thierische Substanzen nicht reducirt. Brechweinstein, den man vielleicht bei Vergiftungen Anfangs geben würde, bewirkt keine Zersezung oder auffallende Veränderung.

§. 204.

Hat man eine Substanz zu untersuchen, wo salzsaures Platin vorhanden ist, und ist dieselbe durch etwa dem Patienten gereichte Kalien noch nicht zersezt, so verfare man mit Zusatz von Wasser und Abkochen, wie beim Golde gezeigt wurde, und prüfe die abfiltrirte Flüssigkeit nach oben angezeigten Cautelen, unterwerfe auch den mit Salmiak erhaltenen Niederschlag einem Glühproceße, wo die eigenthümliche metallische, lockere Substanz (in einem solchen Zustande vorzüglich schnell in Salpetersalzsaure löslich) und damit die charakteristische braun gefärbte Flüssigkeit bildend, gleich das Vorhandenseyn der Platina bekunden wird.

Eben so kann der Rückstand der Contenta nach dem Einäschern mit Salpetersäure und Wasser behandelt, filtrirt und das Weitere vorgenommen werden, wenn vielleicht nur Platinoxid vorhanden gewesen seyn sollte.

Der Einäschersproceß ist hier besonders zu empfehlen;

doch dann auch, daß man Anfangs nicht zu sehr die beiden zur Lösung bestimmten Säuren verdünne.

XII. Vom Blei und seinen Verbindungen.

§. 205.

Im reinen metallischen Zustande ist das Blei bräunlich-grau, stark glänzend, wenig biegsam, von hackigem Bruch, in dünnen Platten leicht dehnbar, aber nicht zu Drath, und von 11, 358 spec. Gew. — Es schmilzt bei $+ 260^{\circ}$ C. und krystallisirt bei dem Erkalten pyramidenförmig mit Abänderungen, und verdampft in heftiger Rothglühhitze. Es wird schon durch die Berührung mit der atmosphärischen Luft auch ohne hohe Temperatur mit einem grauen Häutchen von Bleisuboxid überzogen. In der Hitze geschieht die Oxydation vollkommener und schneller, so daß bei heftiger Rothglühhitze das vollkommene Oxyd erscheint. Es besitzt einen eigenthümlichen, schwach metallischen Geschmack, und angerieben, Geruch.

§. 206.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich dies Metall in vier verschiedenen Verhältnissen, als Suboxid, Oxyd, Hyperoxidul und Hyperoxid. Die Uebersicht des Verhältnisses der Bestandtheile ist nachfolgende, nach Berzelius in 100 Theilen:

	Suboxid.	Oxyd.	Hyperoxidul.	Hyperoxid.
Blei	96, 29.	92, 829.	89, 62.	86, 62.
Sauerstoff	3, 71.	7, 171.	10, 38.	13, 38.

- 1) Das Suboxid wird schon durch bloße Berührung des Bleies mit der atmosphärischen Luft erzeugt, schneller jedoch bei gelindem Schmelzen. Es überzieht das Blei mit einer dünnen grauen Haut.
- 2) Das Orid (Deutorid) wird entweder durch anhaltendes Erhitzen des metallischen Bleies an der Luft bis zur gelben Farbe, als Massicot bekannt, gewonnen, oder auch wenn salpetersaures Bleioxid bis zur Entweichung der Salpetersäure geglüht wird. Wird jenes Bleisalz mittelst der Alkalien zersetzt, und dann der Niederschlag geglüht, so kann man es ebenfalls gewinnen. — Es wird ferner auf den Hütten im halbverglaseten Zustande bei der Scheidung des Silbers vom Bleie als Nebenproduct erzeugt, und ist unter dem Namen Silberglätte, Goldglätte, Bleiglätte bekannt. Die Farbe desselben ist hellgelb, beim Erhitzen wird es braunroth, jedoch nimmt es nach dem Erkalten die vorige Farbe an. Bei Steigerung der Hitze schmilzt es zu einem gelben Glase, welches wegen der auflösenden Wirkung alle Schmelzgefäße durchdringt. Es dient als Hauptbestandtheil der Bleiglasuren.

Zersetzt wird es durch Hydrogengas, Kohle, Kalium, wo in jedem Falle Sauerstoff absorbirt wird.

Das Bleioxid verbindet sich vielfach mit den Säuren und bildet unter andern die uns in der Arzneikunde bekannten Bleisalze. Werden die Bleioxidalsalze mittelst Kalien zersetzt, so erhält man als Niederschlag das Bleioxidhydrat. Unter den bekannten Verbindungen gehört das essigsaure, salpetersaure, phosphorsaure, salzsaure, chromsaure, scheelsaure und schwefelsaure Bleioxid. Das Bleioxid wird auf Kohle durch die

Flamme des Löthrobes zum Bleikorn reducirt, indem es vorher zum dunkelgelben Glasfluß zusammenschmilzt.

Da das salzsaure und schwefelsaure Bleiorid, wie es aus den löslichen Bleisalzen durch Zersetzung mit salzsauren und schwefelsauren Kalien gewonnen wird, oftmals bei den hieher gehörigen Untersuchungen erhalten und der Bleigehalt geschätzt wird, so mögen die Bestandtheile nicht unnöthig hier aufgeführt stehen.

100 Theile salzsaures Bleiorid enthalten 80, 28 Bleiorid.
+ 19, 72 Säure. Metall 74, 503.

100 Theile schwefelsaures Bleiorid 73, 56 Drib. + 26, 44
Säure. Metall 68, 28.

Das Bleiorid geht mit verschiedenen kalischen Stoffen eigenthümliche Verbindungen ein, die man bleisaure Salze genannt hat.

- 3) Das Bleihyperoxidul wird durch Erhitzung und höhere Oxidation des gelben Bleiorides dargestellt. Es ist dies die bekannte Mennige von schöner feurig-gelb-rother Farbe. Durch Einwirkung des Lichtstoffes wird dieselbe bräunlich gefärbt. Kohle, Salpeter- und Salzsäure wirken zerlegend darauf. Wird es mit andern Körpern überhaupt verbunden, so ist in der Regel die vorherige Reduction zum gelben Oxide damit verknüpft. Es dient als Malerfarbe.
- 4) Das Bleihyperoxid wird erzeugt, wenn entweder das vorige mit Salpetersäure behandelt, oder auch, indem man nach *Bauquelin* es mit Wasser anrührt und oxidirt, salzsaures Gas durchstreichen läßt, bis die Lösung geschehen, und sodann Alles durch Kaliumoxid zerlegt.

Es

Es erscheint als braunes Pulver, und wird zersezt durch Lichtstoff, Erhizung und Kohle.

§. 207.

Das regulinische Blei geht noch zahlreiche Verbindungen mit andern Metallen und Körpern ein, so mit Phosphor, Schwefel, Kalien, Arsenik, Antimon, Zinn u. s. w. Die Zinnlegirung werden wir weiter unten besonders berücksichtigen.

§. 208.

Zunächst verdienen die Bleioxidsalze unsere nähere Aufmerksamkeit. Sie sind farblos und besizzen ein großes spec. Gew. Auf der Kohle vor dem Löthrohre mit kohlensaurem Natron erhizt, liefern sie ein Bleikorn, und schmecken meistens süß-zusammenziehend. Ihre Lösungen werden durch folgende Substanzen zersezt:

- 1) Zink, Cadmium und Zinn schlagen das Blei metallisch nieder.
- 2) Keine fixe Alkalien fällen das Bleioxid als Hydrat, in großem Ueberschusse zugesetzt, lösen sie es wieder auf.
- 3) Ammoniak fällt es weiß; das Präcipitat ist im Ueberschusse nicht wieder löslich.
- 4) Kohlensaure Kalien erzeugen weißes kohlensaures Oxid.
- 5) Schwefelsäure und schwefelsaure Salze bilden schwefelsaures Bleioxid, noch bei 20,000facher Verdünnung bemerkbar.
- 6) Phosphorsaure Salze bewirken ebenfalls den weißen Niederschlag, noch bei 10000facher Verdünnung kenntlich.
- 7) Chromsaure Kalien einen gelben Niederschlag als chromsaures Bleioxid, nach einiger Ruhe noch bei 8000facher Verdünnung sichtbar.
- 8) Arseniksaure Salze erzeugen ein weißes Präcipitat.

- 9) Blausaures Eisenkali beßgleichen noch bei 3000facher Verdünnung.
- 10) Kleeßaures Ammoniak und Kali fällen kleeßaures Bleioxid, noch bei einer Verdünnung = 100000 bemerkbar.
- 11) Hydrosulfuren bewirken einen schwarzbraunen Niederschlag, als Schwefelblei, noch bei einer Verdünnung = 120000 kenntlich. Hier fällt aber die Trübung mehr röthlich auß. Die Grenze ist bis zu 150000, wo dann die Trübung nach einiger Einwirkung erfolgt.
- 12) Galläpfel-Tinctur zeigt noch daß Bleisalz bei 20000facher Verdünnung mit strohgelber Farbe an.
- 13) Salzsaurer Natron bewirkt nach meinen Versuchen noch bei 30facher Verdünnung einen weißen Niederschlag.

§. 209.

Im Allgemeinen werden die Bleisalze zersezt durch Eiweiß, Fleischbrühe, Milch, Galle, indem theilweise Desoxidation erfolgt. Doch sind in jedem Verhältnisse noch die Hydrosulfuren im Stande, gefärbte Niederschläge herbeizuführen. Gallert verhält sich passiv.

§. 210.

Unter den vegetabilischen Stoffen wirken zersezend die mit Gerbestoff und Gallussäure versehenen. So auch die verschiedenen Rothweine, wenn sie namentlich mit dem salpeter- und salzsauren Bleisalze zusammengeschmolzen werden. Das saure weinsteinsaure Kali ist hier hauptsächlich als wirkende Ursache anzusehen, indem weinsteinsaures Bleioxid mit Farbestoff gefällt wird. Schleimigte Vegetabilien, außer einer Abtheilung, wohin der Quittenschleim gehört, ferner die gewöhnlichen Küchengevächse (als Abkochungen) bewirken in der Regel auf Bleisalze

keine solche Veränderung, daß nicht die oben verzeichneten Reagentien wirksam bleiben sollten, wenn auch oft die Niederschläge durch den Farbstoff der Pflanzen etwas variirend erscheinen.

S. 211.

Brechweinstein zersetzt die Bleisalze, indem sich weinsteinsaures Bleiorid und Spießglanzoxid zugleich abscheiden. Hier erzeugen dann die Hydrosulfuren mehr pomeranzensarbene Niederschläge, worauf man daher besonders sein Augenmerk richten muß. Die Maßregeln, bei einer etwanigen Untersuchung dieser Art, sind weiter unten gegeben.

S. 212.

Eine ganz eigenthümliche Kraft übt die thierische Kohle auf das essigsaure Bleiorid aus, so daß man sich auch im gewöhnlichen Leben Nutzen davon versprechen kann. Trommsdorf¹⁾ hatte schon gezeigt, daß eine Abscheidung des Kupfers aus einer Lösung von essigsaurem Kali mit Hülfe von Kohlenpulver Statt finden könne, und auch Buchner erinnert sich schon eines ähnlichen Verfahrens mit Kohle, hinsichtlich des Bleisalzes im Trommsdorfschen Laboratoro 1805 angestellt. van Dyck²⁾ in Utrecht berührt diesen Gegenstand aufs Neue, indem er und Bergoma fanden, daß Regenwasser, welches Antheile von saurem kohlensaurem Bleioride enthielt, durch bloßes Filtriren über thierische Kohle davon befreiet werden kann. In verschiedenen holländischen Städten sind nämlich die Häuser theilweise mit solchen Platten bedeckt, und auch schon Driffen in seiner „Dissertatio de acidi muriatici prae-

1) Trommsdorf's Journal. Bd. 10. St. 1. S. 135.

2) Buchner's und Kasner's Repertorium. 17 Bd. 2 Hft. S. 227.

sentia in aëre atmosphaerico“ bemerkt, daß auf solche Weise oft salzsaures Blei erzeugt würde. van Dyck verfolgte den Gegenstand, und fand jene Kraft der Kohle auch mit dem essigsauren Blei bestätigt. Ich habe die Versuche umständlich nachgearbeitet und die Beobachtung gemacht, daß die vegetabilische Kohle nicht im Stande ist, das Bleisalz zu zerlegen, übrigens dieses allerdings bei gewissen Verhältnissen die thierische Kohle bewirkt. Es finden hierbei einige interessante chemische Erscheinungen Statt. So bemerkte ich, daß wenn 1 Theil des essigsauren Bleiorides in 128 Theilen Wasser gelöst und mit 12 Theilen thierischer Kohle vermengt wird, die Flüssigkeit nach 12stündiger kalter Digestion, unter oftmaligem Umrühren und nachherigem Filtriren, mit der bekannten Reagention nicht mehr auf Bleigehalt hindeutet. Man sollte nun den Schluß fassen, daß vielleicht der Kalk in der Kohle eine Verbindung mit der Essigsäure, und die Kohle- oder Phosphorsäure dagegen mit dem Bleioride eingegangen sey. In allen Fällen gaben mir jedoch die filtrirten Flüssigkeiten, mittelst oralsaurer Verbindungen, nicht das gehofte Resultat. Der Rückstand, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, und dann auf Blei geprüft, ließ dieses letztere bald erkennen.

Auch die Verbindung mit andern, jedoch das Bleisalz nicht zerlegenden Salzen, habe ich verschiedene Versuche unternommen und die bemerkte Erscheinung bestätigt gefunden. Es ist nicht in Abrede zu stellen, daß die thierische Kohle in toxicologisch-chemischer Beziehung überaus großen Nutzen stiften kann.

§. 213.

Die Vergiftung des Weins mit Bleitheilen findet man jetzt selten oder gar nicht mehr. Es war dieses in frühern Zeiten hauptsächlich mit den süßen Weinen der Fall, welche nicht obwohl mit gewissen Bleisalzen, sondern mehr mit metallischem

Blei in Berührung gesetzt wurden, wenn sie vielleicht einen Stich ins Saure erhalten hatten. Das essigsaure Blei an und für sich hinzugesetzt, bewirkt leicht Trübung, da man nicht so gleich ein regelmäßiges Verhältniß beobachten, und zudem auch dadurch die freie Säure nicht neutralisirt wird. Bleioride würden eher die Betrügerei begünstigen.

Eine solche Verfälschung ist übrigens leicht durch die Anwendung der Prüfungsmittel zu entdecken, wobei man die Niederschläge den Reductionsversuchen vor dem Löthrobe unterwirft.

§. 214.

Da das Blei so sehr leicht unter Einwirkung der feuchten Atmosphäre oxidirt wird, so ersehen wir die Ursache, weshalb Drissen, van Dyck und Andere darauf aufmerksam wurden, ob nicht das von den Bleidächern herabgeträufelte Regenwasser Antheile von jenem Metalle enthalten könnte.

Uebrigens war diese Thatsache schon den ältern Schriftstellern bekannt, und namentlich Bleikolikern von Nicander, Dioscorides, Aetius, Scribonius, Cargus und Galenus beschrieben.

Die Römer bedienten sich zu ihren Wasserleitungen der bleiernen Röhren. Die Schädlichkeit des Bleies wird schon von Palladius, Augustus und Pharus bemerkt.

Ersterer sagt: *plumbicis fistulis aquam ducere quae aquas noxias reddunt. Nam cerussa, plumbo creatur attrito, quae corporibus nocet humanis.* — Plinius *Nigro plumbo ad fistulas utimur.* (*Historiae naturalis libr. XXXIV. Cap. XVII.*)

Man muß nun auf ein solches Wasser, welches gewöhnlich übersaures kohlensaures Bleiorid enthält, aufmerksam seyn, und kann auch hier durch Reagentien, besonders Hydrosulfuren, die geringsten Antheile vorfinden.

§. 215.

Die Legirungen des Zinns mit Blei verdienen noch einige Berücksichtigung. Das im Handel vorkommende Zinn, selbst als rein verkaufte, zu Geschirr umgeformte, ist meistens mit Theilen von Blei verunreinigt. Man hatte verschiedene Proben, um die Reinheit des Zinns zu beurtheilen, wie z. B. die Steinprobe, Gussprobe, hydrostatische Probe, welche aber sämmtlich dem Zwecke nicht entsprechend sind, da wenigstens geringe Antheile des Bleies nicht auf solchem Wege angezeigt werden können.

Am sichersten bleibt hier die chemische Analyse, welche stets zum Zwecke führt, und nicht umständlich ist.

Man nehme eine gewisse Quantität des zu untersuchenden Zinns im geraspelten Zustande, und behandle es mit mäßig starker und reiner Salpetersäure so lange in der Wärme, bis das ganze Metall in ein weißes Orid umgewandelt ist. Man bewahrt die salpetersauren Flüssigkeiten auf, und süßt das zurückbleibende Orid gut mit reinem Wasser aus. War Blei vorhanden, so wird man dasselbe in der abfiltrirten, salpetersäurehaltigen Flüssigkeit entdecken, und kann es, nachdem man sich durch die hauptsächlichsten Prüfungsmittel von der Anwesenheit desselben überzeugt hat, nach möglichster Abstumpfung der Flüssigkeit mittheil Schwefelsauren Natrons als schwefelsaures Bleioxid fällen.

War Antimon vorhanden, welches die Zingießer auch wohl zusetzen, so wird das mit Salzsäure behandelte und aufgelöste Metall, mit Wasser vermischt, schon den größten Antheil des Antimonoxides abscheiden, während das salzsaure Zinnoxid als löslich zurückbleibt. Mit absolutem Alkohol verbunden, erzeugen Hydrosulfuren im Ueberschuß sogleich in dem antimonhaltigen salzsauren Zinn pomeranzenfarbige Niederschläge.

Ebell ¹⁾, Westrumb ²⁾, Hermbstädt und Andere haben schon früher die Schädlichkeit der Bleiglasuren des Töpfergeschirres genugsam dargethan, und namentlich fand Westrumb, daß theils durch Digestion, theils durch Erhitzung verschiedenartiger Getränke, Speisen, Milch u. s. w. mehr oder weniger, (nachdem Säure vorherrschend war), Bleitheile der Glasuren gelöst wurden. Ich ³⁾ ⁴⁾ habe neuerdings den Gegenstand mit verschiedenen Glasuren und durch Einwirkung einer großen Menge verschiedener Substanzen wiederum in Untersuchung gezogen, und gefunden, daß die gute Glasur, d. h. die vollkommene gebrannte, fast immer schützt; dagegen natürlich die schlecht bearbeiteten Geräthschaften die Angriffe nicht abhalten. Es wäre hier zu weitläufig, die nähern Thatsachen anzugeben, weshalb ich auf die Abhandlungen selbst verweise. An den Küchengeräthschaften habe ich nach meinen Beobachtungen bemerkt, daß

- 1) daß kohlenstoffsaure Kali, welches oft beim Kochen der Hülsenfrüchte verbraucht wird, um dem manchmal harten Wasser die erdigten Bestandtheile zu nehmen, im Stande ist, die Bleiglasur zu zerstören, und Antheile des Bleies zu lösen, daher den Speisen zu übertragen.
- 2) Findet dies mit dem salzsauren Natron Statt, wenn es mit Geschir in Berührung gesetzt wird, welches theilweise seine Glasur eingebüßt hat,

1) Ebell, über die Bleiglasur der Töpferwaaren.

2) Kleine physikalische Abhandlungen. 4 Bd. 2 Hft. 1795.

3) Archiv des Apotheker-Vereins. 1 Bd. 1 Hft.

4) Hânle's Magazin. August 1825.

3) Darf endlich die Essigsäure, die saure Milch und die vegetabilischen Säuren, wie Weinstein-, Apfel- und Citronensäure nicht vergessen werden, da sie in so manchen Früchten, Gelee's und Speisen vorhanden sind. Man muß in solchem Geschirre hauptsächlich das Erkalten der Speisen vermeiden.

Was den pharmaceutischen Gebrauch anbelangt, so sind solche Gefäße unbedingt zu verwerfen, da meinen Resultaten zufolge die meisten Säuren, Alkalien, selbst Salze, so nachtheilig darauf wirken. Mein Freund *A. Schöff* ¹⁾ fand ebenfalls die Emaille überzogener eiserner Kessel bleihaltig, und warnt vor deren Gebrauch bei pharmaceutischen Operationen.

§. 217.

Die Ausmittelung des Bleies im thierischen Körper oder in der ausgebrochenen Substanz ist durchaus nicht schwierig. Vermuthet man irgend ein Bleiorid, wie Mennige, Silberglätte, kohlensaures Bleiorid, darin, so muß man die Masse mit verdünnter Salpetersäure behandeln, und nun nach fernerer Verdünnung mit Wasser und nach dem Filtriren die bekannten Prüfungsmittel anwenden. Eben dies Verfahren wird beachtet, wenn vermittelt dargereichten Brechweinsteins irgend ein Bleisalz zerlegt worden ist. Essigsaures Bleiorid wird durch Behandlung mit Wasser, Filtration u. s. w. aufgefunden. Hat man die Gedärme und Magenhäute besonders zu untersuchen, so wendet man zuerst die Einäscherungsmethode mit Kali, dann das Sieden des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure, und hierauf die weitere Prüfung, wie die Reduction vor dem Gebläsefeuer, an.

1) Archiv des Apotheker-Vereins. Bd. 1. S. 1.

Nachtrag zu der Prüfung auf Arsenik.

§. 218.

Ich habe bereits in dem Vorhergehenden Erwähnung gethan, wie sehr die neuerdings so trefflich ausgeführten Versuche des Herrn Dr. Monheim in Aachen, welche derselbe in seinem Werke: „Medicinisch-chemische Untersuchung einer an drei Personen verwickelten Arsenikvergiftung 2c.“ Cöln und Aachen bei Dumont-Schauberg, öffentlich bekannt macht, uns ansprechen müssen. Während der Ausarbeitung der letztern metallischen Verbindungen erhielt ich dies Werk, und beileide mich, das Weitere meiner Resultate der nachgearbeiteten Versuche in diesem Nachtrage bekannt zu machen.

§. 219.

Dasjenige, was uns, außer den oben verzeichneten Prüfungsmitteln, die theilweise von dem Verfasser auch zur Ausmittelung der arsenigten Säure in Anwendung gesetzt wurden, noch interessiren kann, werden wir specieller verhandeln. Monheim bediente sich bei der Auskochung der Contenta u. s. w. verschiedener Methoden. Einestheils die Salpetersäure mit Kohlenpulver zuerst zuzusetzen, und sodann die Sättigung mit Kali vorzunehmen, wie auch im entgegengesetzten Falle, zuerst das kauftische Kali nebst Kohlenpulver, und sodann die Sättigung mit reiner Salpetersäure nachfolgen zu lassen. Das Verhältniß der Körper zu einander war im Durchschnitt bei 15 Pfunden destillirten Wassers, 4 Unzen reiner, (mäßiger) Salpetersäure, 2 Unzen Kohlenpulvers, oder einer Unze käufli-

schen Kalis bei den thierischen Substanzen, als des Magens, des Eingeweides u. s. w., wie ich bereits ausführlich oben beschrieb.

§. 220.

Monheim ist indessen der Meinung, bei diesem verschiedenen Verfahren das erstere zu wählen, indem dadurch der Proceß des Auskochen und Filtrirens weit schneller beendet wird, als wenn die mit dem Alkali zuerst dargestellte eisenähnliche Flüssigkeit späterhin mit Salpetersäure zersetzt werde. Das, was nun bei der frühern Anwendung der Säure besonders zu berücksichtigen ist, bleibt immer der Umstand, daß dieselbe vielleicht eine partielle Oxidation der arsenigten Säure vornehmen könne, (selbst wenn auch Salzsäure nicht vorhanden ist,) und man daher auf die Ausmittelung der Arseniksäure aufmerksam seyn muß.

§. 221.

Bei der Anwendung der Prüfungsmittel geht Monheim die von mir oben genugsam verhandelten durch. Er hat sich des Kalkwassers, hydrothionfauren Gases, des salpetersauren Silbers mit Aetzammoniak, des Ammoniakalkupfers mit Schwefelsäure, als bekanntere bedient. Als weniger bekannt führt er auch die Einwirkung des schwefelsauren Eisenoxides, und Tributes auf die gelöste arsenigte Säure an. Letztere Salze benutzt er einertheils als höchst oxydirte dunkelbraune, wäßrige, schwefelsaure Eisenlösung, und andertheils als frisch bereitete grünlichwäßrige, oxidulirte, schwefelsaure Eisenlösung.

§. 222.

Bei Anwendung des hydrothionfauren Gases schlägt er vor, doch den, durch arsenigte Säure erzeugten citronengelben (nicht orangegelben, wie oftmals geschrieben wird) Niederschlag, mit Aetzammoniak im Ueberschuß zu behandeln, da sodann derselbe

als löslich erscheint, und sich durch diesen Umstand von dem geschwefelten Cadmium unterscheidet. Eben so rath er wegen der leichten Löslichkeit des geschwefelten Arseniks in Ammoniak an, stets, wenn vielleicht auf verschiedenen Wegen Antheile des letztern in der Flüssigkeit vorhanden seyn sollten, dieselbe mit weniger Essigsäure zu sättigen, und sodann die Neutralisation und Abscheidung herbeizuführen. Ein Zusatz dieser Art ist übrigens nicht zweckwidrig.

§. 223.

Bei Anwendung des Ammoniaksilbersalzes sagt er, daß dieses Reagens allerdings als ein vorzügliches zu betrachten sey. Der erzeugte Silberarsenik ist leicht in Essigsäure lösbar, und unterscheidet sich durch diesen Umstand schon wesentlich von denen durch etwa vorhandene salzsaure, phosphorsaure und schwefelsaure Salze erzeugten Verbindungen mit dem Silber, die sämmtlich in Essigsäure nicht löslich sind.

Ich habe diese Versuche wiederholt nachgearbeitet und bestätigt gefunden. Man muß jedoch möglichst bemüht seyn, eine chemisch-reine Essigsäure anzuwenden, da die geringsten Spuren etwa vorhandener Schwefel- oder schwefeligter Säure, statt des citronengelben Niederschlags, sogleich den Verhältnissen der Verdünnung gemäß, eine opalisirende oder weiße Trübung veranlassen. Uebrigens entspringt die Wichtigkeit dieses Versuchs noch wohl daraus, daß es gewiß nicht selten der Fall ist, in dem Inhalte des Magens die Gegenwart des salzsauren Natriums, als Würzmittel der Speisen, anzunehmen.

Zu berücksichtigen bleibt bei dieser Probe noch der Umstand, wenn vielleicht in einer Flüssigkeit lösliche kohlensaure Erden oder Kalien neben der arsenigten Säure vorhanden wären.

Man muß zuerst zur Sättigung etwas Essigsäure zusetzen, und sodann die Lauge erwärmen, um die etwa noch vorhan-

dene freie Kohlensäure zu entfernen. Hierauf kann das oben erörterte Reagens angewendet werden, da man nun sicher überzeugt ist, daß kein, ebenfalls in Essigsäure lösliches kohlensaures Silberoxid erzeugt wird. Vorsichtig muß bei ähnlichen Vorfällen gehandhabt werden, damit nicht eine Verbindung für die andere angesehen wird.

§. 224.

Monheim ist überzeugt, daß das Kalkwasser bei dem Zusatz zur arsenigten Säure nicht nur allein diese letztere in der Verbindung aufnimmt, sondern der Niederschlag häufig noch mit andern heterogenen Substanzen vermengt ist. Erfahrungen dieser Art habe ich schon früher zu machen Gelegenheit gehabt, aus denen es erhellt, daß der Niederschlag, selbst bei einem vorsichtigen Zusatze des Kalkwassers (siehe oben über arsenigte Säure) zu der Lauge, das Gewicht des erhaltenen Niederschlages nicht mit dem Verhältnisse der arsenigten Säure und des Kalkes, den Proportionsverhältnissen zufolge, correspondirte. Es gehen manche vegetabilische Substanzen u. s. w. die Verbindung mit ein, wie denn auch kohlensaurer Kalk erzeugt werden kann.

Bei der Anwendung des Kalkwassers, zur Fällung der arsenigten Säure zum nachherigen Reductionsproceß, hat sich Monheim (pag. 61.) des kochenden Kalkwassers bedient, um durch die erhöhte Temperatur weiter die Erzeugung des kohlensauren Kalkes zu verhindern, und so den Niederschlag (wahrscheinlich) reiner zu erhalten. Zugleich wollen wir hier bemerken, daß er zu 8 Theilen des Kalkniederschlages vier Theile trockener Boraxsäure und 2 Theile Kohlenpulvers wählte, und die Reduction aus einer kleinen, im Schmelztiegel mittelst des Sandes gelegten Retorte nach bekannten Vorsichtsmaßregeln unternahm.

§. 225.

Zu den Kennzeichen des solchergestalt wieder hergestellten Arsenik-Metall's zählt Monheim:

- 1) Den früher erwähnten Knoblauchgeruch, des auf ein heißes Blech geworfenen Metall's.
- 2) Die Erzeugung des Weiskupfers, wenn das Metall zwischen zwei blanken Kupfermünzen erhitzt wird.
- 3) Wenn nach Orfila's Vorschrift etwas des Metall's mit schwefelsaurem Ammoniakalkupfer und desillirtem Wasser im Porcellanmörser anhaltend gerieben wird, und nun das bekannte Scheelsche Grün sich bildet.

§. 226.

Es wird von dem Verfasser im Allgemeinen der Einfluß der vegetabilischen Substanzen auf Prüfungsmittel des Arseniks erwähnt, und daß Erscheinungen entstehen könnten, die vielleicht für den ersten Augenblick Gift vermuthen ließen. Ich habe dies nun (was Monheim nicht that) vorzugsweise zu verhandeln gesucht, und will nur als Nachtrag erwähnen, daß Monheim bei dem Zwiebelsafte die vorhandene Phosphor- und phosphorige Säure als wirkende Ursache betrachtet, die im Stande ist, mancherlei Niederschläge und Verbindungen zu erzeugen. Eben so erwähnt er des grün färbenden Stoffes im ungebrannten Caffee, der im Stande ist, einen grünlichen (ins Gelbe sich neigenden) Niederschlag vermittelt Kali und dem Kupfersalze zu bilden.

§. 227.

Unter den noch neuen Reagentien für arsenigte Säure denken wir nur der oben genannten Eisensalze, die ich unter verschiedenartigen Verbindungen, dem Plane dieser Schrift gemäß, anwandte.

Monheim berührt die directe Wirkung auf den gelösten Arsenik.

1) Sagt er, bewirkt das schwefelsaure Eisenoxid, nach vorhergegangener Sättigung mit wenigen Tropfen Ammoniak, einen reichlichen, dunkel orangefarbenen, in Essigsäure unauflöselichen Niederschlag.

Zugleich wird hier die Bemerkung gemacht, daß die arsenikalischen Eisen-Niederschläge in hinzugesetzter Essigsäure unlöslich sind, da im Gegentheil das frisch gefällte Eisenoxid- und Oxidul löslich erscheinen.

2) Wird in verdünnter Arseniklösung durch das schwefelsaure Eisenoxid unter Zusatz des geringen Antheils Ammoniak (2 Tropfen) ein häufiger, strohgelber, ebenfalls in Essigsäure unlöslicher Niederschlag erzeugt.

§. 228.

Ich habe zuerst das Maximum der Verdünnungen zu erforschen gesucht, unter welchen diese Niederschläge noch sichtbarlich sind. Bei einer 4000fachen Verdünnung der arsenigten Säure bewirkten beide Prüfungsmittel noch sich abscheidende Niederschläge, und bei der 6000fachen die Veränderung der Farbe.

Bei dem Zusatz der Eisensalze muß man möglichst behutsam seyn, und nie versäumen, der arsenigte Säure haltigen Flüssigkeit zuerst das Ammoniak und sodann die Eisensalze zuzusetzen, da sonst im Gegentheil bei dem Hinzufügen des Alkalis zuletzt leicht zum größten Theile Eisenoxiduloxid abgeschieden wird. Sodann müssen diese Reagentien auch nur bei sehr geringen Portionen nach und nach zugesetzt, wie auch die Flüssigkeit oder der sich ablagernde Niederschlag geprüft werden, ob derselbe sich als in Essigsäure lösliches Oxid des Eisens verhält. In diesem letzten Falle werden die Niederschläge dann mehr oder weniger dunkelbraun (besonders unter Einfluß der atmosphärischen Luft) gefärbt erscheinen.

Ich fand überhaupt, daß namentlich bei dem frisch bereiteten schwefelsauren Eisenoxidul, wenn $\frac{1}{2}$ Gran desselben zu $\frac{1}{4}$ Gran des Arseniks in Zvi Wassers gelöst, und vor dem Zusatze des Eisensalzes mit 2 Gran flüssigen Ammoniak verbunden, der von Monheim erwähnte Niederschlag erzeugt wird, und daß bei dem größten Zusatze des Eisensalzes sich auf obige Quantität sogleich freies Oxid abscheidet.

Beide Reagentien habe ich in verschiedene Verbindungen der arsenigten Säure mit Pflanzen und thierischen Substanzen geprüft, und hier gefunden, daß:

I. Das schwefelsaure Eisenoxidul.

- a) Mit der Zwiebelabkochung und einem geringen Zusatze der arsenigten Säure, einen schmutzig-grünlichen Niederschlag erzeugt.
- b) Mit Petersilienabkochung (alle diese Stoffe im frischen Zustande) einen dunkelbräunlichen.
- c) Mit Theeaufguß einen schwarz = purpurfarbenen starken flockigten Niederschlag.
- d) Mit Kaffee (gebrannten) einen olivenfarbigen.
- e) Mit verschiedenen Allium = Abkochungen einen hellolivensfarbigen, an der Luft sich ins Orangegelbe neigenden Niederschlag.
- f) Mit Ösmazom, thierischem Leim, einen Anfangs grünlich, an der Luft mehr orange-bräunlich werdenden Niederschlag.
- g) Das salzsaure Natron bewirkt an und für sich eine mehr grünliche Färbung des Niederschlags oder des erzeugten arsenigsauren Eisenoxides.

II. Das schwefelsaure Eisenoxid

unter ähnlichen Verhältnissen mit dem Arsenik.

- a) Durch Zwiebelabkochung bräunlich-gelb gefällt werdend.
- b) Petersilienabsud einen dunkelbräunlichen Niederschlag.
- c) Theeausguss bräunlich-schwarz gefällt werdend.
- d) Caffee desgleichen, lichter.
- e) Allium-Absude und
- f) Osmazum, thierischer Leim u. erzeugen bei geringen Zusätzen die strohgelben sich ins Bräunliche neigenden Niederschläge.

§. 229.

Aus diesen Untersuchungen möchte man sich geneigt fühlen, den Schluß zu fassen, daß beide Eisenverbindungen, vielleicht nicht direct als für das Vorhandenseyn der arsenigten Säure entscheidende Reagentien, sondern als bestätigende, auf die Weise wie das Mangankali, zu betrachten sind.

§. 230.

Monheim hat auch mehrere interessante Versuche über die Arseniksäure und ihre salinischen Verbindungen bekannt gemacht. Als zweckmäßige Prüfungsmittel für die arsenikfauren Salze, (die er nur im neutralen Zustande annimmt, da nach ihm, wie auch ich oben bemerkte, freie Arseniksäure zu trügerischen Schlüssen Veranlassung geben kann, und daher nur immer im gesättigten Zustande versetzt seyn muß), hat er, außer den bekannten schon verhandelten, noch nachstehende in Vorschlag gebracht.

- a) Essigsaures Kobaltdoxid. Er bewirkt einen violett-rothen Niederschlag.
- b) Essigsaures Nickeloxid einen grünlich-weißen.
- c) Essigsaures Uranoxid einen weißen ins Bläuliche spielenden.
- d) Essigsaures Bleioxid einen weißen Niederschlag.
- e) Essigsaures Zinkoxid einen weißen Niederschlag.
- f) Schwefelsaures Kupferoxid einen ins Grünliche spielenden weißen Niederschlag.

§. 231.

§. 231.

Außer mit dem essigsauren Uran, habe ich ebenfalls die Versuche an und für sich nachgearbeitet und zugleich die Grenzen zu bestimmen gesucht, bei welchen, (meistens nach einiger Zeit der Ruhe) sich die verschiedenartigen Niederschläge noch bilden.

- 1) 1 Theil arseniksaures Natron in 3000 Theilen reinen Wassers gelöst, erzeugte noch mit 1 Theile essigsauren Nickels, einen weißlichen ins Grünliche übergehenden, und in Essigsäure löslichen Niederschlag.
- 2) 1 Theil des Arseniksalzes in 8000 Theilen Wassers, verursacht fast augenblicklich mit 1 Theile essigsauren Bleies einen weißen Niederschlag; in Salpetersäure lösbar.
- 3) 1 Theil arseniksaures Natron in 4000 Theilen Wassers gelöst, bildete mit 1 Theil essigsauren Zinkes einen flockigten weißen, in Essigsäure lösbaren Niederschlag.
- 4) Unter ähnlichen Verhältnissen das schwefelsaure Kupfer einen grünlich = blaß = bläulich pulverartigen Niederschlag; in Essigsäure lösbar.
- 5) Essigsaurer Kobalt schien mir am geringsten mit, die Reaction zu halten, wenigstens kam nicht einmal bei 2000facher Verdünnung ein Niederschlag zum Vorschein, selbst nach mehrstündigem Stehen. Man hat bei diesem Reagens noch auf den Umstand zu achten, daß das vielleicht stark eingetrocknete Salz weder Ueberschuß an Basis, noch gegentheils freie Essigsäure bekomme, weil im ersten Falle leicht Drid abgeschieden wird, im letztern die freie Essigsäure lösend wirkt.

§. 232.

Ich habe die Versuche unter verschiedenen Modificationen fortgesetzt und weiter ausgeführt, namentlich fand ich, daß die mehrgedachten Absude von Vegetabilien, wie auch deren Infusio-

nen, eine bedeutende Veränderung bei den Blei-, Zink-, Nickel-, Kobalt-, Eisen- und Kupfer-Salzen hervorbrachten, und aus diesem Grunde die von Monheim bemerkten neuen Reagentien mit möglichster Umsicht in Anwendung gesetzt werden müssen, wenn sie nicht zu Irrthümern Veranlassung geben sollen.

Die thierischen Substanzen schienen weniger activ bei dergleichen Fällen zu seyn.

Uebrigens wird es uns erfreulich seyn, jene neuen Prüfungsmittel auf arseniksaure Salze erhalten zu haben, da, wie auch Monheim richtig bemerkt, die früheren, zum Theil ähnliche Reaction auf andere fremdartige salinische Bestandtheile äußern, wohin namentlich die durch salpetersaures Silber, sowohl bei den arsenik- wie bei den chromsauren Salzen erzeugte braune Trübung zu zählen ist; wie auch die ähnliche Farbenveränderung, welche entsteht, wenn arseniksaures Kali mit Ueberschuß der Basis, oder chromsaures Kali mit den Kupfersalzen in Berührung gesetzt wird.

Fernerer Nachtrag zu den Arsenikprüfungen.

Zur Anwendung des Schwefelwasserstoffgases.

Chrufstson ¹⁾ hat ebenfalls über die Ausmittelung des Arseniks mehrere Versuche angestellt, sich auf die Anwendung obigen Prüfungsmittels und der Reduction beschränkend. Wenn

1) Edinburg medical and surgical Journal of Juny 1824.

nach ihm das Verhältniß des Giftes $\frac{1}{8000}$ Theil ausmacht, so ist der Niederschlag noch immer characteristisch. Ist die Substanz fest, so wird sie mit Wasser einigemal gekocht, und dann der Wirkung des Schwefelwasserstoffgases überlassen. Hier wird die Vorsicht empfohlen, der Flüssigkeit Essigsäure zuzusehen, und etwa vorhandenes freies Alkali zu neutralisiren, und gelbste organische Stoffe, durch Säuren gerinnend, abzuschneiden, die Flüssigkeit einige Minuten zu kochen, um noch durch Hülfe der Wärme die gerinnbaren Stoffe zu trennen, die freie Säure zu verflüchtigen, und nun durch die Flüssigkeit einen Strom Schwefelwasserstoffgas zu leiten, sodann dieselbe zu erhitzen, um den Ueberschuß dieses Prüfungsmittels zu entfernen, und den Niederschlag genauer abzuschneiden. Er wird nun nach bekannter Methode der Reduction unterworfen, wodurch man das Arsenik leicht an seinen Eigenschaften erkennen wird. Dann führt der Verfasser noch den Umstand an, daß das Metall in einem verdeckten Uhrglase, mit schwacher Kupferammoniaklösung übergossen, an der Oberfläche grasgrün gefärbt erscheint.

Zur Anwendung des Kalkwassers.

Hier sind die von Berzelius empfohlenen, und von Schweigger bestätigten Versuche zu berücksichtigen, daß, wenn in einer arsenikalischen Flüssigkeit nach ihm salzsaures oder salpetersaures Ammoniak vorhanden ist, das Kalkwasser keinen Niederschlag erzeugt, und nach Gieseke ebenfalls das essig- und schwefelsaure Ammoniaksalz. Alle diese Salze lösen den arsenigsauren Kalk vollkommen auf, und wenn derselbe getrocknet war, unter Einwirkung der Wärme in gegebenen Verhältnissen. Durch kohlens- und phosphorsaures Ammoniak wird ein ähn-

licher Kalkniederschlag erzeugt. Pfaff ¹⁾ fand das Verhalten des arseniksauren Kalkes hiemit ähnlich.

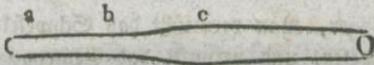
Auch ich habe mich von der besonderen leichten Lösbarkeit des Niederschlages, namentlich in dem salz- und essigsäuren Ammoniak überzeugt. — Mit Vergnügen erwähne ich hier des Herrn Hoffschlägers, meines Eleven, welcher sehr thätigen Antheil an meinem Versuche nahm, oder sie mit Geschicklichkeit wiederholte und bestätigte.

Hinsichtlich meiner vorhin genannten Versuche mittelst mineralischen Chamäleon's, und der dabei Statt findenden Erzeugung von arseniksaurem Manganoxidul, bemerke ich auch, daß Beides (statt 200 Gran ic.) so lange zu einander gemischt werden müsse, bis die Färbung erfolgt. Die Reaction jenes Prüfungsmittels ist übrigens ungleich.

1) Schweigger's Journal. XIV B. S. 96.

Anhang zur Arsenikvergiftung.

Wir haben hier noch einiges von Berzelius nachzuholen¹⁾. Dieser macht darauf aufmerksam, möglichst aus den Contentis die sichtbaren Theile des Giftes mechanisch zu trennen, und sie selbst in sehr geringer Größe einer Reduction zu unterwerfen. — Er schlägt vor, sich einer Glasröhre von $\frac{1}{16}$ — $\frac{1}{7}$ Zoll Durchmesser an einer Seite zu einer feinen zwei bis drei Zoll langen Spitze auszuziehen, die im Durchschnitt nicht größer als eine Stricknadel ist, und sie am Ende zuzuschmelzen.



Die geringe Menge des Arseniks (vielleicht eben mit den Augen bemerkbar) wird an die Stelle a gelegt, bis zu b mit geglühtem Kohlenpulver überschüttet und die Röhre selbst in horizontaler Lage der Flamme einer Weingeisflampe so ausgesetzt, daß a außerhalb derselben befindlich ist. War der Theil b ins Glühen gebracht, so leite man die Flamme auch nach a, wobei die arsenigte Säure in Dampf verwandelt und nun durch die Kohle reducirt wird. Der Arsenik wird sich in c verdichten, und kann nun auf bekannte Weise näher erforscht werden.

Sodann gedenkt Berzelius des Falls, wo Arsenik gelöst vorkommt: in welchem man nämlich die Contenta mit kausischem Kali und dann mit Salzsäure und hinlänglichem Wasser behandelt, die filtrirte Solution abdunstet, sie abermals filtrirt,

¹⁾ Poggendorf's Annalen. V. 6. S. 71. Berzelius Jahresbericht. 1826.

und nun einen Strom Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Man enget die Flüssigkeit etwas ein und filtrirt sie vom Niederschlag ab. Wird die Flüssigkeit gelb, so darf dieses nicht der Gegenwart arsenigter Säure gerade zu, sondern kann auch thierischen Stoffen zugeschrieben werden; wegen Einwirkung der Salpetersäure auf letztere nämlich. Ist der Niederschlag so gering, daß er nicht von dem Filter getrennt werden kann, so wird er mit Ammoniak aufgelöst, und die Flüssigkeit in einem Uhrglase verdunstet, worauf das Zurückbleibende auf zweierlei Art oxidirt werden kann. Man behandelt es

- 1) Entweder mit Königswasser, bis der Arsenik in Säure verwandelt wird, trennt die Flüssigkeit vom Schwefel, trocknet sie bei gelinder Wärme ein, löst den Rückstand in wenigem Wasser auf, und gießt nun Kalkwasser im Ueberschuß hinzu; oder
- 2) Zweckmäßiger, man vermischt das Schwefelarsenik mit reinem Salpeter, und verpufft das Gemenge in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre. Die Masse wird in überschüssigem Kalkwasser gelöst. Der arseniksaure Kalk setzt sich schneller ab, wenn die Flüssigkeit gekocht wird, wodurch er schwerer und leicht auswaschbar wird. Der Niederschlag wird nun nach bekannter Methode in einer ähnlichen Röhre, wie oben, mit Kohlenpulver vermengt und der Reduction unterworfen u. s. w.

Man kann hier die geringste Menge Arseniks entdecken, da das reducirte Metall nur auf einer kleinen Glasfläche vertheilt erscheint.

Wenn die untersuchte saure Flüssigkeit, vorher mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, keinen Niederschlag giebt, so kann sie Arseniksäure enthalten; sie wird sodann mit Ammoniak gesättigt und mit Hydrobionammoniak zersetzt, wovon die Arseniksäure zu Schwefelarsenik reducirt wird. Nachdem die Flüssigkeit etwas erwärmt worden, wird Salzsäure in Ueberschuß zugesetzt, wodurch Schwefelarsenik, mit Schwefel vermengt, niederfällt; und dann mit der eben beschriebenen Behandlung fortgeföhren.

Berzelius berührt ferner den Umstand, daß wenn vielleicht Schwefelsäure zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas benutzt werden sollte, man dann eine Einwirkung von Arsenikwasserstoffgas zu befürchten habe, wenn die Schwefelsäure aus Schwefelkies und dessen Schwefel bereitet wurde, der oftmals Arsenik beigemischt enthält. Man muß dieselbe der Destillation zur Reinigung unterwerfen, oder vorher prüfen.

Ein Gleiches findet auch mit anzuwendender Salzsäure Statt, wenn diese mit einer solchen Schwefelsäure zubereitet worden ist.

Nachtrag zur Quecksilbersublimatprüfung.

Wir haben hier noch die Versuche von Dr. Bostock zu erwähnen, die sich auf die Reaction des Eiweißes und salzsauren Zinnorids beziehen. Er fand, daß: als zu 30 Gran fest coagulirten Albumen ein Tropfen gesättigter Sublimatlösung hinzugesetzt, und das Ganze 48 Stunden mit heißem Wasser digerirt wurde, in der filtrirten Flüssigkeit das Zinnsalz keine Veränderung hervorbrachte, daß sie jedoch Statt fand, als das Reagens auf das coagulirte Albumen selbst getropfelt wurde.

- a) $\frac{1}{20000}$ Gran des Sublimat's, in 100 Gr. Wasser gelöst, durch einen Tropfen des salzsauren Zinnsalzes entdeckt werden könne, und
- b) wenn $\frac{1}{100}$ Gran Albumen dem Wasser zugesetzt wird, nur $\frac{1}{20000}$ seines Gewichtes vom Sublimat durch die gewöhnlichen Proben angezeigt werde, wenn er vorher mit Albumen im coagulirten Zustande verbunden worden.

Es wurde eine schwärzliche Färbung herbeigeführt. Man hat daher zu berücksichtigen, daß:

„Wenn vielleicht bei einer Sublimatvergiftung Eiweiß als Gegengift angewandt wurde, und die Contenta, sie seyen ausgebrochen oder aus dem Magen genommen, auf diese Substanz zu untersuchen sind, man, im Fall die Ausscheidung der Basis (des Quecksilberoxyds) rein erfolgt war, die abfiltrirte Flüssigkeit nämlich keinen Sublimat andeutet, das Reagens auf den coagulirten Körper selbst anwenden müsse.“

Ferner fand der Verfasser, daß die Gegenwart freier Salzsäure (die vielleicht bei solchen Vergiftungen im Magen aus dem Quecksilbersalze sich erzeugen könne) jener Reaction nicht hinderlich sey.

(Siehe Seigers Magazin, XI. 18. Edinburg medical Journal. Jan. 1825.)

Nicolle empfiehlt die Berührungs-Electricität bei solchen Vergiftungsfällen. In einer sublimathaltigen Flüssigkeit wird metallisches Kupfer weiß. Ferner die Bestätigung von Smithsons Versuchen, daß wenn ein Stückchen Gold (ein Ring) schraubenförmig mit Staniol umwickelt wird, und in Flüssigkeiten solcher Art gesenkt wurde, nach einem Zusatze von weniger Salzsäure, die Färbung des Sublimats erfolgte, und das Quecksilber sich mit dem Golde verband.

(Siehe noch Journal de Pharmacie, XI. 405. Frorieps Notizen, XII. 144.)

Zur Zink=Ausmittelung.

Wir haben hier noch einige Beobachtungen von Monheim (dessen neueste Brochüre, medicinisch=chemische Untersuchung zweier Zinkvergiftungen) nachzuholen, in welchen wir verschiedenes von Interesse wahrnehmen.

Monheim fand unter andern, daß einige thierische Substanzen, namentlich Galle zc., bedeutend die Reactionen der Prüfungsmittel verhindern und hier manche Niederschläge (so wie auch ich vorhin andeutete), entweder nicht erscheinen, oder Zersetzung erleiden. — Er schlägt daher vor, die im Magen oder den Contentis vorhandene flüssige Substanz, der Behandlung mit Salpetersäure und Kali zu unterwerfen, und sie wiederholt zu filtriren. Die angewendeten Prüfungsmittel auf vorhandenes Zinksalz (hier unreiner weißer Vitriol) sind folgende:

1. Hydrothionsaures Gas erzeugte einen gelblich weißen, durch Ammonial nicht wieder lösbaren Niederschlag. (Deutet auf Gegenwart des Cadmiums.)

Man

erweist
sie,
auf
die
erz
einen
sirten

Salz=
aus
nicht

lical

fol=
igkeit
von
Gold
d in
von
und

405.

2. Ammoniak, einen gelblich weißen.
3. Kohlensaures Kali und Ammoniak, gelblich weiße Niederschläge.
4. Eisenblausaures Kali, einen blauen ins grünliche schielenden Niederschlag.
5. Chromsaures Kali, einen Gelben.
6. Mit Cyweiß, einen häufigen, gelblichweißen Niederschlag.
7. Galläpfeltinktur, milchigte Trübung.
8. Essigsaurer Baryt, einen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag (rührt von der Schwefelsäure des Zinksalzes her). Da hier noch immer die thierische Substanz eine reelle Einwirkung der Prüfungsmittel zum Theil verhinderte, so wurde die Masse abgedunstet, hierbei ein galliger Geruch angedeutet und das grünliche Salz im Schmelztiegel geglüht, indem der Verfasser sich vorher überzeugt hatte, daß kein solches Gift vorhanden war, welches durch Einäschung sich verflüchtigen könnte. So auch das Zinkmetall nicht, da es an Schwefelsäure gebunden und geschwefeltes Zink durch Einwirkung der Kohle (des Thierkörpers ic.) erzeugt worden sey. Der eingäscherte Rückstand wurde hierauf mit überschüssiger Essigsäure so lange gekocht, als Lösung erfolgte, und nun die Masse nach dem Filtriren, wie oben angeführt, untersucht. Die Niederschläge 2. 3. 6. waren bedeutend weißer ausgefallen, dagegen 4. mehr hellblau. Aus den Untersuchungen ging überhaupt hervor, daß die giftige Substanz aus schwefelsaurem Zinksalze nebst Spuren von Cadmium und Eisen bestehe, und namentlich deutete das stets gelblichere Ansehn des Niederschlages mit dem Schwefelwasserstoffgase, und das Verhalten gegen Am-

moniak, auf die Gegenwart des Cadmiums. — Arsenik zeigte sich nicht. — Uebrigens hätte der Verfasser gewünscht, so viel Zink vorhanden zu haben, um in der Verbindung mit wenigem Del, Kali und Kupferseife aus der angekneten Masse nach dem Glühen ein Messingkorn zu erhalten. Er betrachtet dieses als *Corpus delicti*.

Nach Monheim besitzen die Zinksalze ebenfalls die Eigenschaft, thierische Organe, so wie die Arsenik und Quecksilbersalze wirken, vor Fäulniß zu schützen. — Uebrigens zeigten sich bei einer zweiten Zinkvergiftung die Verwesungssymptome früher. —

Dann ist auch der Umstand zu berücksichtigen, wie die Zinksalze vorzugsweise ins Blut gehen; man daher hier aufmerksam sein muß und immer das in der Brusthöhle gesammelte Blut zu untersuchen sei. Am deutlichsten bleibt nach dem Kochen, Gerinnen u. der Niederschlag mit Hydrothionsäure. So auch dringen die Zinksalze für sich zur Gallensubstanz, mit Zurücklassung der andern fremdartigen Metalle.

Eine andere Ermittlung der Zinkvergiftung betraf jenes Metall in Verbindung mit Kupfer, wobei hauptsächlich die Umstände zu bemerken sind, daß die verkohlten festen Rückstände mit Salzsäure behandelt und hierauf mit Aetzammoniak im Ueberschuß behandelt wurden, worauf nach oftmaligem Umrütteln ein gelblich weißer Niederschlag sich abschied, der zuerst getrennt und dann die überstehende Flüssigkeit durch das bläuliche Ansehn Kupfertheile verrieth. Diese letztern in zwei Theile geschieden, wurde

- a) mit eisenblausaurem Kali versetzt; dieses zeigte sich jedoch erst durch den bekannten rothen Niederschlag,

wirksam, als es vorher mit Essigsäure übersättigt wurde. Salzsäure ist hier zu vermeiden. —

b) Die andere Hälfte der Flüssigkeit mit Essigsäure übersetzt, deutete durch einen damit länger in Berührung gestandenen blanken eisernen Spatel den Kupfergehalt an.

Uebrigens ist zu empfehlen, daß bei Zink und Kupfervergiftungen der vorhandene verkohlte Rückstand, wenn vielleicht vorher mit Essigsäure das Zink weggeschafft wurde, die nachfolgende Auskochung mittelst Salzsäure, im Porcellengefäße Statt finden müsse, da hier erst das Kupfer vollkommen aufgenommen wird, und nun weiter (wie bekannt) zu entdecken ist.

b e l

<p>Hauslauch- und Knoblauchab- kochung mit Zviii.)</p>	<p>A</p>	<p>Brechweinstein mit Zwiebeln.</p>	<p>Brechweinstein mit Hauslauch und Knoblauch.</p>
<p>größeren Zu- satzliche erscheint ; gelbgrünlicher umindser Nie- derschlag.</p>	<p>Bei</p>	<p>Hellbläulicher Nie- derschlag, etwas ins Grünliche.</p>	<p>Gelbgrünlicher Niederschlag.</p>
<p>Anverändert. hy</p>	<p>Ein</p>	<p>Pommeranzensfar- bener Nieder- schlag.</p>	<p>Pommeranzensfar- bener Nieder- schlag.</p>

ca

gr. v. Vogel

gr. v. Vogel

I. T a b e l l e.

Prüfungsmittel.	Arsenigte Säure.	Brechwstein.	Quecksilbersublimat.	Zwiebelabkochung. (Zu mit Zviii.)	Petersilienabkochung. (Zu mit Zviii.)	Hauslauch- und Knoblauchabkochung. (Zu mit Zviii.)	Arsenigte Säure mit Zwiebeln.	Arsenigte Säure mit Petersilie.	Arsenigte Säure mit Hauslauch und Knoblauch.	Brechwstein mit Petersilie.	Brechwstein mit Zwiebeln.	Brechwstein mit Hauslauch und Knoblauch.
Cuprum sulphurico ammoniatum.	Reisiggrüner Niederschlag.	Hellbläulicher Niederschlag.	Bläulich-weißer Niederschlag.	Lauchgrüne Färbung.	Gelbgrünliche Färbung.	Bei größerem Zusatz erscheint ein gelbgrünlicher voluminöser Niederschlag.	Reisiggrüner Niederschlag.	Reisiggrüner Niederschlag.	Reisiggrüner Niederschlag.	Gelbgrünlicher Niederschlag.	Hellbläulicher Niederschlag, etwas ins Grünliche.	Gelbgrünlicher Niederschlag.
Ammonium hydrosulphuratum.	Gelber Niederschlag.	Orangefarbener Niederschlag.	Je nach der Verdünnung und Ueberschuss des Amm. hydros. pomeranzengelb, ins Schwärzliche.	Ohne Veränderung.	Unverändert.	Unverändert.	Citronengelblicher Niederschlag.	Citronengelblicher Niederschlag (mehr gelb.)	Citronengelblicher Niederschlag (mehr gelb.)	Pomeranzengelblicher Niederschlag.	Pomeranzengelblicher Niederschlag.	Pomeranzengelblicher Niederschlag.
Aqua calcariae ustae	Weißer Niederschlag.	Weißer Niederschlag.	Pomeranzengelblicher Niederschlag.	Gelbliche Färbung.	Weingelbliche Färbung.	Weingelbliche Färbung.	Gelblichweißer Niederschlag.	Weingelblicher Niederschlag.	Weißgelblicher Niederschlag.	Gelblichweißer Niederschlag.	Weißer Niederschlag (gelblich.)	Gelblichweißer Niederschlag.
Chamaeleon minerale.	Braunlicher Niederschlag (später.)	Braunlicher Niederschlag.	Violette Färbung (rasch.)	Braune Färbung.	Baldige braune Färbung.	Eine spät erfolgende bräunliche Färbung.	Bald braune Färbung (wie vorn.)	Bald braune Färbung (wie vorn.)	Bald braune Färbung (wie vorn.)	Braunliche Färbung, später Niederschlag.	Braunlicher Niederschlag.	Braunliche Färbung.
Argentum nitricum ammoniatum.	Citronengelber Niederschlag.	Weiß-gelblicher Niederschlag.	Weißer flockiger Niederschlag.	Gelbliche Färbung.	Weingelbliche Färbung.	Gelbliche Färbung.	Citronengelber Niederschlag.	Citronengelber Niederschlag.	Citronengelber Niederschlag.	Weißer ins Gelbliche übergehender Niederschlag.	Weiße Niederschlag, rasch ins Gelbliche übergehend.	Weißer ins Gelbliche übergehender Niederschlag.
Hydrargyrum nitricum oxydulatum.	Weißliche Färbung.	Flüssiger weißer Niederschlag.	Weißer Niederschlag.	Weißer schmelzigen Niederschlag.	Weißer Niederschlag.	Weißer Niederschlag.	Weißlicher Niederschlag.	Weißer ins Gelbliche übergehender Niederschlag.	Schmutzigweißer Niederschlag.	Schmutzigweißer Niederschlag.	Körnigweißer Niederschlag.	Schmutzigweißer Niederschlag.

1	2	3
4	5	6
7	8	9
10	11	12
13	14	15
16	17	18
19	20	21
22	23	24
25	26	27
28	29	30
31	32	33
34	35	36
37	38	39
40	41	42
43	44	45
46	47	48
49	50	51
52	53	54
55	56	57
58	59	60
61	62	63
64	65	66
67	68	69
70	71	72
73	74	75
76	77	78
79	80	81
82	83	84
85	86	87
88	89	90
91	92	93
94	95	96
97	98	99
100	101	102

ch
 on
 em

 he
 ng

 an

 an

B e l l e.

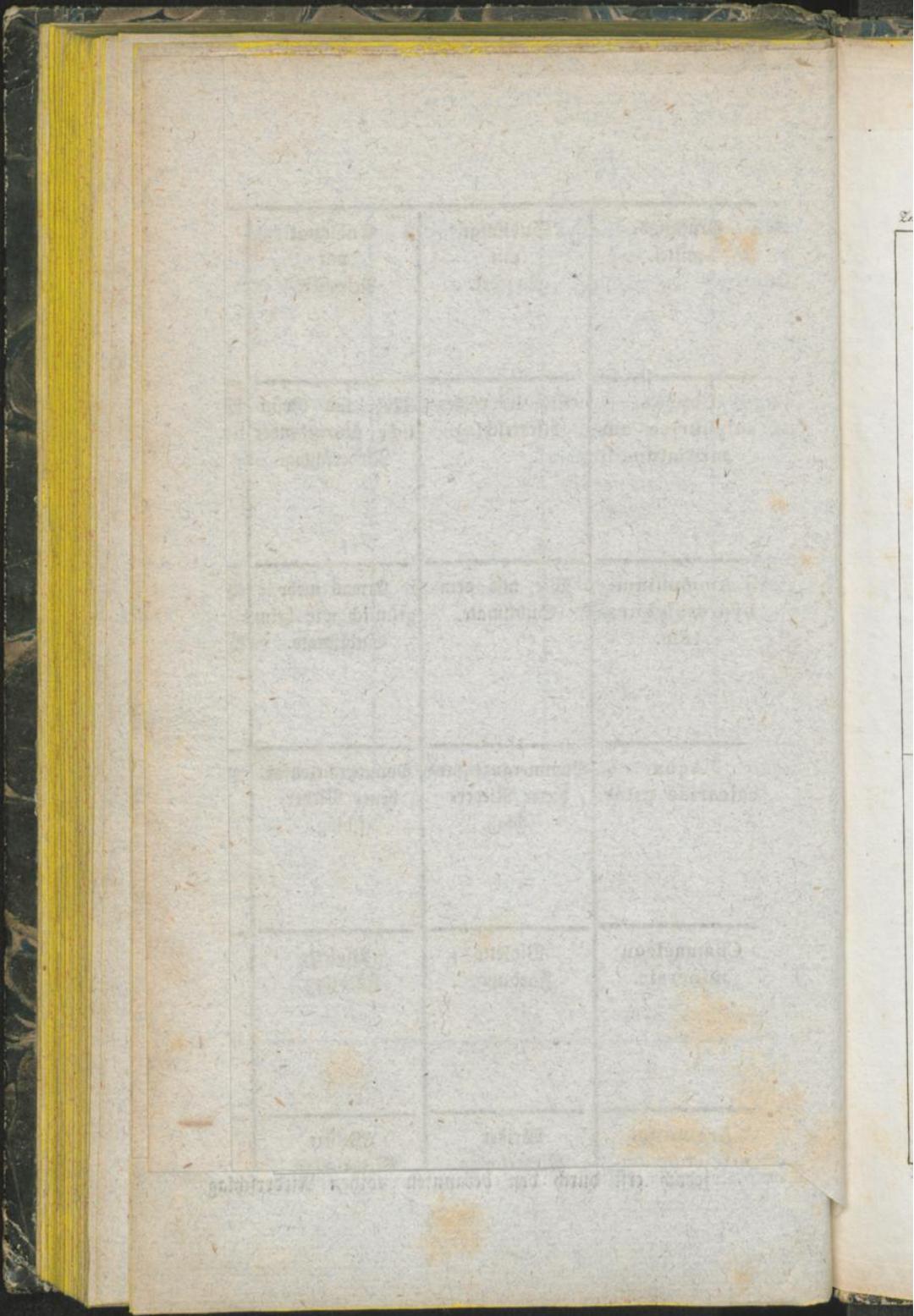
Abkochung von einem Caffee.	Theeaufguf (nicht concentrirt.)	Abkochung von gebranntem Caffee mit Sublimat.	Abkochung von gebranntem Caffee mit Brechweinstein.
keine Färbung.	Bräunliche Färbung.	schmutzigbläulicher Niederschlag.	Schmutzigbräunlicher Niederschlag.
ändert.	Unverändert.	erst ein mehr gelblicher, dann dickerer Niederschlag.	Dunkelpommeranzfarbener Niederschlag.
ändert.	Braune Färbung.	gelblicher Niederschlag.	Gelbschmeißel.

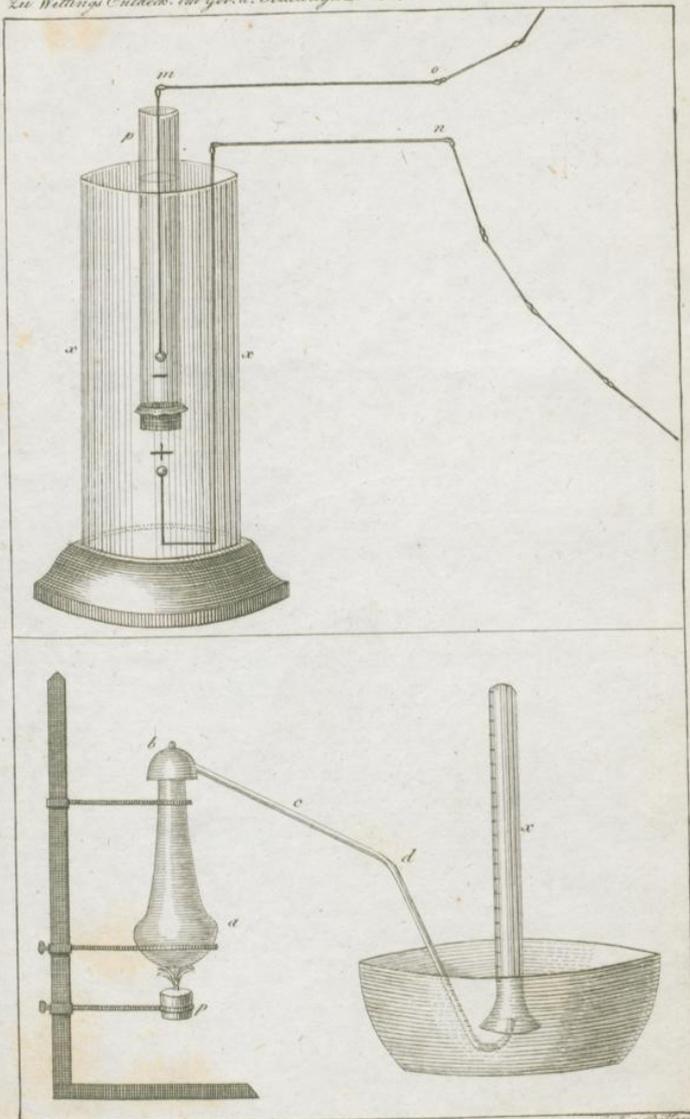
g. v. Vogel

g. v. Vogel

II. T a b e l l e.

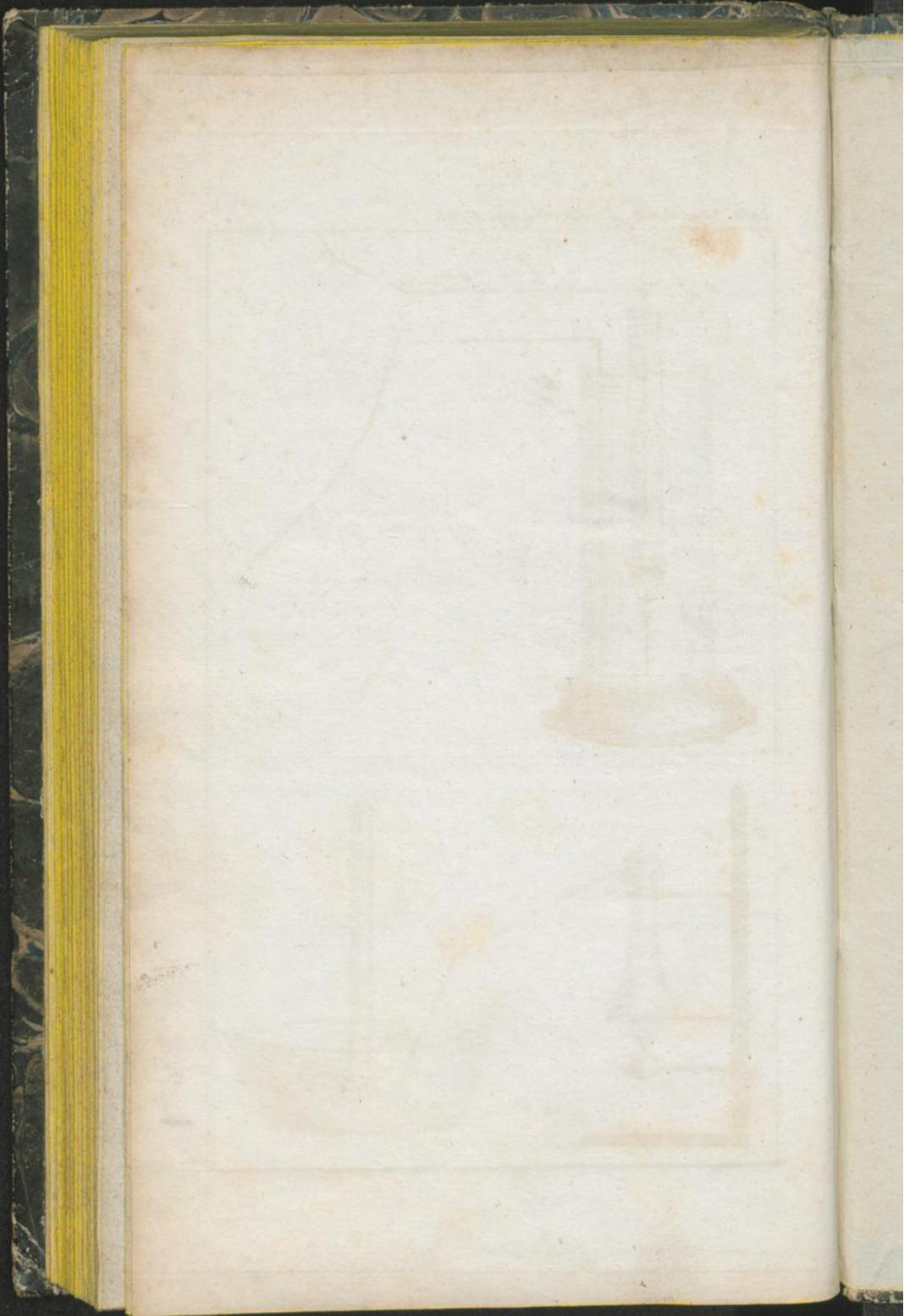
Prüfungsmittel.	Sublimat mit Zwiebel.	Sublimat mit Petersilie.	Sublimat mit Knoblauch.	Fleischbrühe.	Arsenigte Säure mit Fleischbrühe.	Ablösung von gebranntem Caffee.	Theeaufguss (nicht concentrirt.)	Arsenigte Säure mit Theeaufguss.	Arsenigte Säure mit Ablösung von gebranntem Caffee.	Arsenigte Säure und Gallerte.	Ablösung von gebranntem Caffee mit Sublimat.	Ablösung von gebranntem Caffee mit Brechweinstein.
Cuprum sulphurico-ammoniatum.	Blaulichweißer Niederschlag.	Mehr ins Grünliche übergehender Niederschlag.	Mehr ins Grünliche übergehender Niederschlag.	Blauliche Färbung.	Der zeisiggrüne Niederschlag nicht rein, erst nach einiger Zeit kommend.	Grünliche Färbung.	Braunliche Färbung.	Violettebräunlicher Niederschlag.	Zeisiggrüner Niederschlag.	Im prädominirenden Zustande der Gallerte ist der Niederschlag bläulich.	Schmutzbläulicher Niederschlag.	Schmutzgrünlicher Niederschlag.
Ammonium hydrosulphuratum.	Wie mit dem Sublimat.	Etwas mehr grünlich wie beim Sublimat.	Ehe die schwarze Färbung kommt, mehr grünlich.	Unverändert.	Citronengelber Niederschlag.	Unverändert.	Unverändert.	Gelblicher Niederschlag.	Hellgelber Niederschlag.	Citronengelber Niederschlag.	Zuerst ein mehr gelblicher, dann schwarzer Niederschlag.	Dunkelpomeranzfarbener Niederschlag.
Aqua calcariae ustae.	Pomeranzfarbener Niederschlag.	Pomeranzfarbener Niederschlag.	Pomeranzfarbener Niederschlag.	Unverändert.	Weißer Niederschlag.	Unverändert.	Braune Färbung.	Braunschweißer Niederschlag.	Schmutzweißer Niederschlag.	Der weiße Niederschlag erscheint später wie gewöhnlich.	Braunlicher Niederschlag.	Gelblichweißer Niederschlag.
Chamaeleon minerale.	Violette Färbung.	Violette Färbung.	Violette Färbung.	Braunliche Färbung.	Braunliche Färbung.	Braunliche Färbung (vom grünen aus.)	Sehr braune Färbung.	Braunliche Färbung und später Niederschlag.	Braune Färbung.	Braunliche Färbung.	Braune Färbung.	Braunlicher Niederschlag.
Argentum nitricum ammoniatum.	Weißer Niederschlag.	Weißer Niederschlag.	Weißer Niederschlag.	Unverändert.	Citronengelber Niederschlag.	Braunliche Färbung.	Schwärzlichbrauner Niederschlag.	Braunes Präcipitat.	Braunlichgelber Niederschlag.	Citronengelber Niederschlag.	Braunschweißer Niederschlag.	Braunlichgelber Niederschlag.
Hydrargyrum nitricum oxydulatum.	Weißer Niederschlag.	Weißer Niederschlag (schmutzig.)	Weißer Niederschlag (schmutzig.)		Weißlichschmutzige Trübung.	Braunliche flockige Abscheidung.	Wenn der Thee mit gemeinem Wasser behandelt ist, ein gelblichweißer Niederschlag.	Gelblichweißer Niederschlag.	Braunlichflockige Abscheidung.	Unverändert.		Schmutzweißer Niederschlag.





Gm. v. Vogel

J. W. v. Schöner



42395

