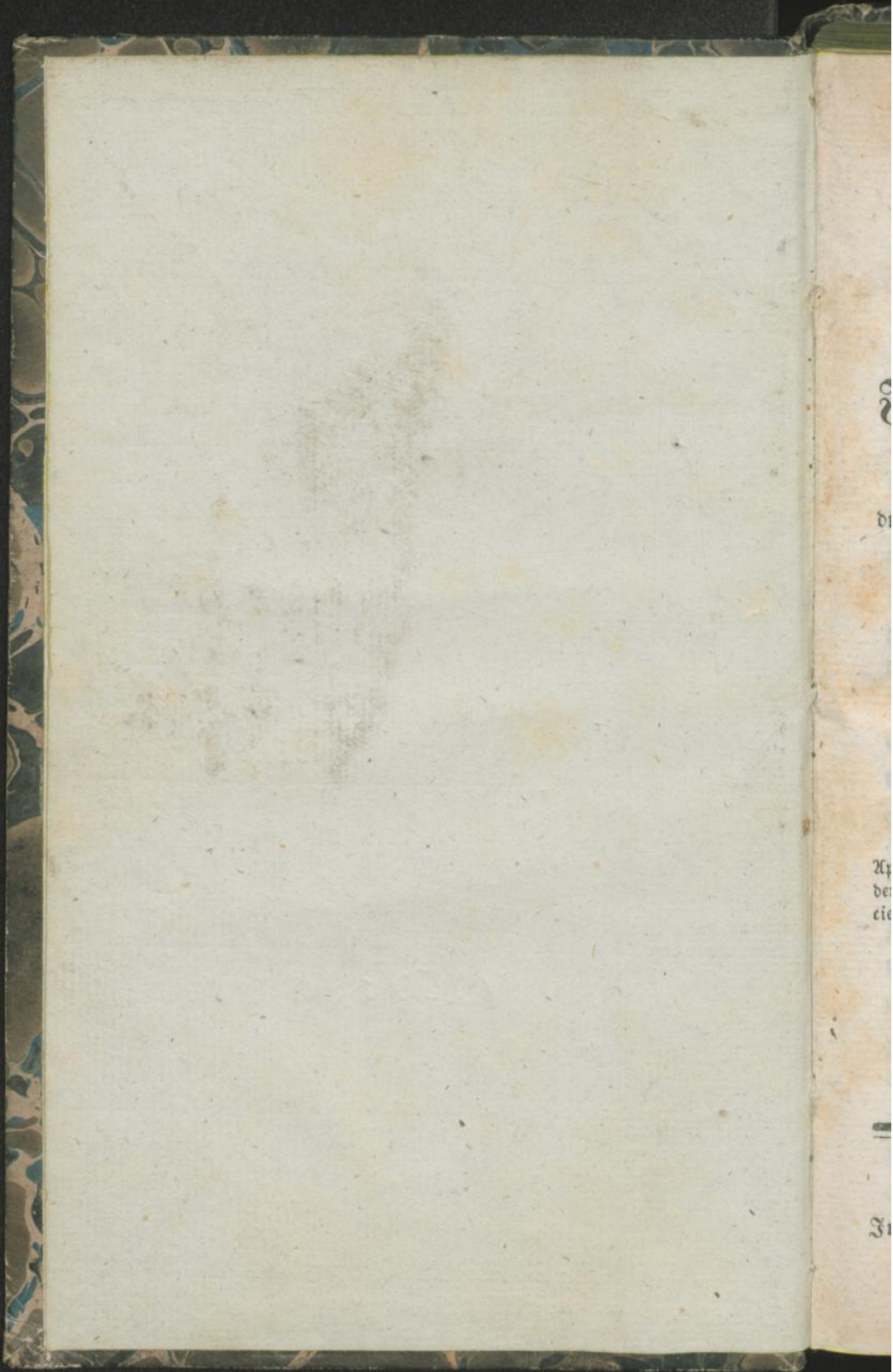


白
a R

Dv 2363/2

UNIVERSITÄTS- und
Landesbibliothek
DÜSSELDORF
V 2507



U e b e r s i c h t
d e r
w i c h t i g s t e n E r f a h r u n g e n
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 So-
cietät für medicinische Chemie in Paris, und mehrerer andern na-
turwissenschaftlichen Vereine Correspondenten und
Ehrenmitglieder.

Z w e i t e r B a n d.

Mit einem Kupfer.

H a n n o v e r, 1830.

Im Verlage der Hahn'schen Hof-Buchhandlung.

Wissenschaftlichen Erläuterungen

Handbuch der Pflanzkunde

von
Dr. Carl Sprengel
Lehrer der Botanik an der Universität Göttingen
und
Lehrer der Naturgeschichte an der Universität Halle
in Halle an der Saale
Verlag von
C. Neumann, Neudamm

Verlag von

Neudamm

Dr. Carl Sprengel

Lehrer der Botanik an der Universität Göttingen
und
Lehrer der Naturgeschichte an der Universität Halle
in Halle an der Saale

Verlag von

Neudamm

Verlag von

Dr. Carl Sprengel

V o r r e d e .

Die Hoffnung, daß das Erscheinen des ersten Bandes meiner „Entdeckungen im Gebiete der Toxicologie“ vielleicht Veranlassung gegeben haben mag, bei meinen gütigen Lesern den Wunsch zu erwecken, daß ich die Fortsetzung meiner Arbeiten fernerhin bewerkstelligen möge, führten mich dazu, den vorgesezten Plan zu verfolgen und diese Resultate den früheren anzureihen.

Bei Ansicht dieser Zusammenstellungen wird man ersehen, daß ich hier einen großen Theil solcher Materialien erwählte, deren sichere Entdeckung bei möglichen Vergiftungsfällen noch theilweise als problematisch, andern Theils als wenig der Praxis angehörig, zu betrachten sind.

Zu diesen zähle ich namentlich die phytochemischen Körper, die neu entdeckten Alkaloide und Säuren eigenthümlicher Art. — Unter ihnen sind nur wenige, wenn wir die Schriften über Toxicologie nachlesen, von denen zu sagen ist, daß sie auf sichere Weise nach dem Tode des Individuums, aufgefunden werden könnten, und wohin man z. B. die Blausäurehaltigen Verbindungen, Melonsäure, Morphinum u. als mehr eigenthümlicher Reaction, zählen dürfte. Aber auch hier können leicht Irr-

thümer obwalten, wie die criminelle Untersuchung gegen Castaing, der vielleicht ein Opfer zu voreiliger Beurtheilung wurde, ergiebt. Wir fanden hier die ersten Chemiker Frankreichs so verschiedener Meinung; auch ist gewiß, daß bei der Vergiftung mit Körpern des Pflanzenreiches, meistens nur die allgemeine Erkennung, ob ein narkotisches, scharfes, 2c. Gift die causa efficiens sey, mehr von Seiten des Arztes als des Chemikers ausgehen muß, zumal da gerade diese Abtheilung der, für den thierischen Organismus schädlichen Stoffe, so sehr bei der Einwirkung auf jenem, der Veränderung in ihren chemischen Eigenschaften unterworfen ist.

Ob ich bei dieser vorgefaßten Meinung etwas Vollkommenes geliefert habe, daran zweifle ich, — doch als ein practischer Beitrag zur nähern Erkenntniß jener Stoffe, möchten vielleicht meine Arbeiten betrachtet werden können. —

Ich habe mich in diesem Bande kürzer als im vorigen zu fassen gesucht, und mein Augenmerk vorzugsweise nur auf die „Reaction“ gerichtet, und dagegen Verbindungen ausgeschlossen, die weniger der gerichtlichen Medicin verwandt sind.

Den Anfang habe ich mit den bekannten Alkalien unternommen, habe sodann die Säuren verhandelt, und hiernach die weniger bekannten Körper. Man wird auch hier ersehen, wie ich die schon bekannten Erscheinungen gegenseitiger Reaction dahin ausgedehnt habe, ob und

wie dieselben sich bei dem Gemenge verschiedener heterogener Körper getreu bleiben.

Das spätere Erscheinen dieses zweiten Bandes hängt von verschiedenen Umständen ab; hauptsächlich aber war es mir angenehm, bei meinem Aufenthalte in Berlin 1828 — 1829 noch Gelegenheit gefunden zu haben, Manches zu vervollkommen, und sodann die Arbeiten bewährter Naturforscher und Chemiker, wie eines H. Rose, Mitscherlich, Lief, Hermbstädt, Wittstock, durch welche ich so vielfach Belehrung genoß, benutzen zu können*) Ich mache deshalb hier darauf aufmerksam, daß ich, außer meinen Ausarbeitungen, die mündlichen Vorträge jener Gelehrten betreffend, noch die später erschienenen Arbeiten derselben, namentlich das „Handbuch der analytischen Chemie von H. Rose 1829.“ benutzt habe. — Wir finden in diesem klassischen Werke alle Haupt-Gegenstände der Chemie aufgeführt, und besonders von Wichtigkeit sind die Löthrohrversuche, die auch ich bei vorliegenden Untersuchungen näher berücksichtigt habe, wobei ich noch zum Voraus bemerke, daß ich, um oft wiederkehrende Citate zu vermeiden, im Laufe der Verhandlungen anführte „nach Rose“ wenn hin und wieder auch die Entdeckung einem andern Chemiker (wie Berzelius, Fuchs, bei einigen Löthrohrversuchen) zu-

*) Ebenso verdanke ich Herrn Med. R. Staberoh manche belehrende Mittheilung.

geschrieben werden dürfte. — Der mit dem Lethrohre einigermaßen vertraute Chemiker, vermag schon dadurch die bekannteren fixen Alkalien und Erden zu unterscheiden, deren Entdeckungen nicht selten sonst mit Schwierigkeiten verknüpft sind. Zugleich will ich bemerken, daß ich hier hauptsächlich nur der ersten Abtheilung jenes Werkes, oder der qualitativen Untersuchung gefolgt bin, da bei Substanzen dieser Art, das quantitative Verhältniß auszumitteln, weniger erforderlich seyn dürfte.

Unter den neu erschienenen Handbüchern der Toxicologie, besonders in arzneiwissenschaftlicher Beziehung abgefaßt, mache ich noch auf die von Seemann und Karls, Berlin 1829 und von Marx aufmerksam.

Diese Erstere liefert, außer der gedrängten Uebersetzung der neuesten Auflage der *traité des poisons* von Orfila, manche eigenthümliche Beobachtungen über die Wirkung auf den Organismus.

Links „*Elementa philosophiae botanicae*“ will ich hier ferner erwähnen. Wir finden in diesem Werke gewiß sehr scharfsinnige Beobachtungen und Hindeutungen über die Entstehung mancher Pflanzenstoffe und ihrer medicinischen Kräfte, die besonders demjenigen, der sich mit dem Studium der höhern Botanik beschäftigt, von Interesse seyn müssen. Eben so liefern uns Knygens Arbeiten im Gebiete der Pflanzenchemie wohl zu berücksichtigende Resultate.

Dann bemerke ich noch, daß ich in dieser Ausar-

beitung noch manche ältere Benennungen, als — hydrojodsaure, salzsaure Verbindungen zc. (statt Jod = Chlor = Metalle) — desfalls beibehielt, da diese Namen manchem der Herrn Aerzte bekannter seyn dürften.

Du Menil's Handbuch der analytischen Chemie liefert zur Ausmittelung unorganischer Substanzen und ihrer Reactionen verschiedene interessante Beobachtungen.

Berlin im März 1830.

W i t t i n g.

I. Die Alkalien.

§. 1.

Obgleich die Alkalien, welche sich durch besondere Eigenschaften im Allgemeinen so sehr von andern Körpern unterscheiden, und wohin namentlich die Reaction, Geschmack, die Zersetzung der metallischen und erdigen Salze zc. gehören, wohl selten einen Gegenstand der gerichtlich-chemischen Untersuchungen abgeben, so habe ich doch dieselben in so weit verhandelt, als sie unter einander verschieden und einzeln zu erkennen sind.

§. 2.

Das reine Kali (Aetkali, Kali causticum) wollen wir demnächst zuerst betrachten und die bekannten chemischen Eigenschaften¹⁾ nur in so weit berühren, als dieselben bei der Ausmittelung von Nutzen seyn können, — und namentlich die Verbindung mit andern heterogenen Substanzen, die es vielleicht verschiedentlich, ihrer ursprünglichen Natur nach, zu verändern im Stande sind.

§. 3.

Drfila führt ein Verhalten dieser Art in mehrfacher Beziehung an. Unter einigen allgemeinen Kennzeichen des Kalis, in Vergleichung mit Baryt, Strantit und Kalk, citirt er den Umstand, daß die Kohlensäure in Letzteren Trübungen verur-

1) Z. B. die den Kalien im Allgemeinen zugehörige eigenthümliche Reaction, Geschmack zc. nicht berücksichtigend.

sache, und schwerlösliche kohlenfaure Verbindungen bilde, dagegen beim Kali diese nicht erfolgen (Natron und Ammoniak bleiben unberücksichtigt). So auch wird die eigenthümliche Bildung der Salze von Seiten der Mineralfäuren angeführt, namentlich eine Eigenschaft, daß concentrirte Lösungen des schwefelsauren Kalis und einfachen schwefelsauren Alauns, bei geringer Menge Wasser, Kristalle absondern, die als ein dreifaches Salz zu betrachten sind, und außerdem nicht durch das Natron erzeugt werden.

Außer der Reaction des Kalis mit Chlorplatin, wobei das bekannte dreifache Salz erzeugt wird, führt Drfila noch die des salpetersauren Silberfalzes an, wobei ein schwärzlicher Niederschlag (abgeschiedenes Silberoxid) abgeschieden wird, in zugesetzter Salpetersäure wiederum lösbar. — Doch würden solche Reactionen, wie die letztern, immer unsicher seyn, da die Eigenschaft auch andern Kalien zugehörig ist.

§. 4.

Nach Drfila bewirkten Theeaufguss, mehrere thierische Stoffe, als Eiweiß, Gallerte, Milch, Galle, Blut, keine sichtbaren Veränderungen mit dem Kali. — Das Verhalten des rothen Weins gegen dasselbe ist übrigens zu bemerken, da einige Tropfen eine Veränderung der Farbe ins Grüne hervorbringen.

Nach meinen Beobachtungen ist diese Färbung wiederum ihrem natürlichen Zustande durch den Zusatz weniger Säure nahe zu bringen, und zwar bei dem Farbestoffe aller abstringirenden Weine.

§. 5.

Das Verhalten der Kali-Lösung zu den oft erwähnten vegetabilischen Absuden¹⁾, findet nach meinen Beobachtungen da-

1) Siehe ersten Band.

hin statt, daß dieselben sämmtlich mehr oder minder ihre Farbe verändern; ich untersuchte jenes zugleich mit demjenigen der Platinlösung als zweckmäßiges Reagens für die Kali-Verbindungen.

Zu diesem Behufe wurde ein Theil trockenes reines Kali mit 64 Theilen Wasser gelöst, nun in verschiedene Gläser vertheilt, und so viel der Abkochung der verschiedenen Küchenzwäpfe zc. hinzugesügt, daß der Grad der Verdünnung von 1: 128 Theilen der Flüssigkeit gleich kam. Sene Absude waren nach der im ersten Bande angeführten Vorschrift zubereitet.

Das Verhältniß des Kalis zu dem obengenannten Antheile der Flüssigkeit hatte ich deshalb gewählt, weil mir mehrere Beobachtungen das Resultat lieferten, wie hier bei diesem Grade der Verdünnung noch eine sichtbare Reaction des Chlorplatin auf das Kali statt fand. Obgleich der bekannte citronengelbe körnigte Niederschlag des dreifachen Salzes nicht gleich oder nach einigen Stunden sich erzeugte, so fand dies sichtbarlich nach Verlauf von 12 Stunden statt, und es vermehrte sich derselbe um so mehr, als die Flüssigkeit einer weitem Abdunstung und dem Erkalten ausgesetzt wurde. Das Verhalten überhaupt war Nachstehendes:

- 1) Der obigen Lösung des Kalis, ein Theil Rothwein hinzugesügt, bewirkte anfangs eine grünliche Färbung; ein etwas größerer Zusatz des Kalis veränderte dieselbe mehr ins Bräunliche. Einige Tropfen Platinlösung erzeugten nach 12 Stunden einen sichtbaren Niederschlag.
- 2) Zwiebelabkochung bekam momentan eine grünlich-gelbe Färbung; Platinlösung bewirkte nach eben genannter Zeit einen mehr fleckigten Niederschlag.
- 3) Petersilien- und Knoblauch-Abkochung wurden hellgrün durch die Kalilösung gefärbt; Platinlösung wie gewöhnlich.

- 4) Theeinfusum wurde durch die Kalilösung momentan braun ins Dunkle gefärbt, wobei Platinslösung die Farbe sehr erhöhte. Der Niederschlag war mehr dunkler.
- 5) Kaffeeabsud (des ungebrannten) wurde durch Kali schön grün gefärbt; Platinslösung veränderte ihn sodann ins Braune, wobei der Niederschlag wie gewöhnlich erschien.
- 6) Eiweiß zeigte einige interessante Erscheinungen. Für sich blieb es in der Kalilösung unverändert; sobald einige Tropfen des Platinsalzes zugesetzt waren, erschien ein gelber Niederschlag in Streifen, der jedoch beim Umrühren in der bemerkten Menge-Flüssigkeit wiederum verschwand.
Wurde diese Flüssigkeit weiter verdunstet, so schied sich jedoch zuletzt ein Antheil des gelöst gebliebenen Salzes mit Eiweiß wiederum aus.
- 7) Der Zusatz von Fleischbrühe zu der Kalilösung, bei eben genannten Verhältnissen, ließ nach Verlauf von 24 Stunden erst einen körnigten Niederschlag absetzen.
- 8) Galle zeigte auch keine bemerkbare Veränderung des Niederschlages oder entgegengesetzte Reaction.

§. 6.

Aus den hier citirten Beobachtungen können wir daher füglich die Bemerkung entnehmen, daß jene fremdartigen Substanzen der Reaction des Chlorplatin nicht geradezu hinderlich sind, sondern namentlich bei stärkerer Verdunstung, wie ich erfuhr, stets der verlangte Niederschlag um desto rascher und sicherer sich abscheidet. — Ein größeres Verhältniß des Wassers macht ihn natürlich löslicher; es ist daher ¹⁾ zweckmäßig, wenn Untersuchungen eines trocknen Kalisalzes statt finden, dessen Lös-

1) Vergleiche Rose Handbuch S. 15.

lichkeit im Weingeiste zu erforschen, da hier schneller ein Niederschlag mit Platinchlorid entsteht. Der Niederschlag ist in hinzugesetzter freier Säure nicht löslich.

Das Kohlensäure Kali habe ich ebenfalls unter ähnlichen Verhältnissen der Prüfung unterworfen, und dessen Wirkung mit dem Natriumkali übereinstimmend gefunden. — Bei gerichtlichen Fällen können wir wohl annehmen, daß das Natriumkali sehr bald seinen Zustand ändert, und nach dem Tode des Individuums in Kohlenstoff gesäuerten übergeht. Man hat so dann darauf zu achten, die Flüssigkeit des Magens oder der ausgekochten Contenta möglichst stark zu verdunsten und zu filtriren, ehe die Platinlösung angewandt wird.

§. 7.

Das, was mir in dieser Beziehung noch von einigem Interesse erschien, ist der von Prout ¹⁾ angeführte Umstand, daß der saure Saft des Magens, welcher während des Verdauungsprocesses erzeugt wird, eine gewisse Menge freier Salzsäure enthalte, die nach jenem verschiedentlich in ihrem quantitativen Verhältnisse ist.

Diese freie Säure kann nun vielleicht mit einem Antheil Kali in Verbindung gesetzt, und so Chlorkalium erzeugt werden. Ich habe dieses letztere desgleichen unter obigen Verhältnissen für sich geprüft, und hier als Hauptresultate gefunden, daß:

- 1) das Chlorkalium bei einer Verdünnung von 128. des Wassers nach Verlauf von 24 Stunden mit der Platinlösung, noch einen Niederschlag oben genannter Art erzeugt;

1) Annal's of philosophy. Aug. 1824. p. 117. und Berzelius Jahresbericht. 1826. S. 268.

2) die genannten thierischen und vegetabilischen Stoffe der mehrerwähnten Reaction nicht hinderlich erschienen, — jedoch im Durchschnitt bei ihnen der gelbe Niederschlag immer später erfolgt.

Uebrigens ist der Umstand zu berücksichtigen, daß wohl bei theilweiser Zerrüttung des Organismus, erregt durch das Kali, stets eine größere Menge des Letzteren, im Verhältniß des mit Chlorwasserstoffsäure verbundenen, als im freien Zustande befindlich (oder kohlenstoffgesäuerten), angenommen werden dürfte. Man muß sodann, ehe zur Prüfung geschritten wird, dasselbe neutralisiren.

Auf eben diese Weise verhielt sich das essigsaure Kali. Auch dies Salz (jedoch in einem concentrirten Verhältnisse) zeigte stets unter allen genannten Umständen mit der Platinslösung „sichere Reaction.“ Nur empfehle ich hier noch die längere Einwirkung der Letzteren. Ich bemerke dies hauptsächlich, da Dr. Sisa den Weinessig als Gegenmittel in Vorschlag bringt.

§. 8.

Außer den angezeigten Mitteln zur Entdeckung des Kalis möchte ich noch auf andere aufmerksam machen, die in neuerer Zeit durch bewährte Chemiker, so z. B. H. Rose¹⁾, mehr bestätigt wurden.

Ich habe Gelegenheit gehabt, diese Versuche verschiedentlich zu wiederholen, und gefunden, daß die Reaction derselben nicht durch die oben verzeichneten fremdartigen Beimengungen der Hauptsache nach gehindert wird.

Diese Reactionen entstehen durch: Weinsäure. Die concentrirte Lösung derselben bewirkt mit der ebenfalls con-

1) Dessen Handbuch der analytischen Chemie. S. 12. u. f. w.

centrirten des Kalisalzes den bekannten krystallinischen Niederschlag, natürlich im Ueberschusse zugesetzt. Gewöhnlich entsteht derselbe erst nach längerer Zeit, besonders wenn mehr erhöhte Temperatur vorhanden war. Hierbei ist zu bemerken, daß er durch ein Uebermaß einer stärkeren Säure, wie Chlornwasserstoffsäure, Salpeter- und Schwefelsäure leicht wieder gelöst wird, daher möglichst Neutralisation vorhanden seyn muß. Eben so wird das saure weinsteinsaure Kali auch durch einen Ueberschuß anderer leicht löslicher Kalien im ähnlichen Zustande versetzt werden.

Schwefelsaure Thonerde. Bei der oben von Dr. Sill angeführten Methode ist noch zu bemerken, daß die Erzeugung der Alaunkristalle als Octaeder hauptsächlich bei concentrirten Lösungen von schwefelsauren-salpetersauren Kali und Chlorkalium statt findet. Rose ¹⁾ bestätigt auch, daß die neutralen Verbindungen des Kalis mit Phosphorsäure, Arseniksäure und Borsäure, in schwefelsauren Thonerdelösungen voluminöse Niederschläge von Thonerde mit der im Kalisalze befindlichen Säure, hervorbringen. Sind diese Lösungen sauer, so erfolgen mit schwefelsaurer Thonerdelösung nach längerer Zeit Kristalle, jedoch schneller, wenn Schwefelsäure hinzugesetzt wird. Uebrigens ist auch nach Rose dieses Prüfungsmittel dem Platinchlorid und der Weinsteinsäure nachzustellen.

War Kohlensaures Kali vorhanden, so wird dies natürlich zuvörderst durch Schwefelsäure neutralisirt.

§. 9.

Will man die Gegenwart des Kalis aus Schwefelkalium darthun, so muß zuvörderst dasselbe durch Chlornwasserstoffsäure

1) Dessen Handbuch. S. 13.

zersezt, und sodann die bemerkten Prüfungsmittel in Anwendung gesetzt werden.

So hindert auch Schwefelkalium natürlich die Reaction des Platinchlorids, und es entsteht ein Niederschlag, im Ueberschuß von Schwefelkalium löslich. Säure zerstört daher diese Verbindung.

§. 10.

Durch die Böhrohrflamme erkennt man nach Fuchs das Kali in einigen Salzen, daß man die geschmolzene Perle auf Platindraht der Spitze der innern Flamme aussetzt. Die äußere Flamme wird sodann violett gefärbt, hauptsächlich deutlich beim Chlorkalium (Rose Handbuch).

§. 11.

Das Natron wirkt auf die genannten Pflanzen- und thierischen Körper in ihren Lösungen auf ähnliche Weise, wie das Kali und mit denselben Farben-Veränderungen. Doch hier ist beim Zusaze des Platinsalzes der Umstand zu bemerken, daß mit demselben eine nur lösliche Verbindung erzeugt wird und bei der stärkeren Evaporation selbst sich dieselbe nicht abscheidet, wenn nur noch ein geringer Antheil des Wassers vorhanden bleibt. — Um das Natron in einer Flüssigkeit zu entdecken, ist es am zweckmäßigsten, im Fall der freien Alkalität, dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln, zur Trockniß zu verdunsten, zu lösen, und wiederum der Kristallisation auszusetzen, um so das schwefelsaure Natron, sich hinlänglich von andern Verbindungen unterscheidend, darzustellen. — Eigenthümlich ist diesem Salze das Verwittern an der Luft.

Das Böhrohr giebt schon entscheidendere Resultate. Man schmilzt etwas davon und setzt es auf Platindraht der innern Flammenspitze aus, wobei nun der äußern Flamme eine gelbe Farbe mitgetheilt wird.

Diese Färbung zeigt sich selbst dann, wenn viel Kalisalz beigemischt war. (Vergl. Rose). Nach Kobell verschwindet selbst die Reaction bei $\frac{1}{20}$ des Natronsalzes zum Kalisalze nicht. Diese wichtigen Versuche habe ich verschiedentlich durch Rose bestätigen sehen, und wir können sie um so mehr aufgreifen, da sie ein sicheres Unterscheidungszeichen liefern.

Man würde daher die fraglich natronhaltige Flüssigkeit zur Trockniß zu verdunsten und zu glühen haben, um die organischen Beimengungen zu zerstören.

§. 12.

Die allgemeine Reaction der Kalien auf die metallischen Salze, welche durch dieselben größtentheils zersetzt werden, kann auch bei dem Natron desfalls berücksichtigt werden, da dieses namentlich geringe Antheile des salpetersauren Quecksilberoxiduls zu entdecken im Stande ist, ein Verfahren, das weiter unten beim Ammoniak näher erörtert werden soll.

§. 13.

Das Ammoniak, in seinem liquiden ägenden Zustande, besitzt, außer den mehr bekannten Eigenschaften, nach Drfila, vornehmlich die zu beachtende, daß, wenn dasselbe im Ueberschuß zu einer Lösung der schwefelsauren Talkerde gesetzt wird, ein weißer Niederschlag als Talkerde sich erzeugt, und aus der Flüssigkeit, aus schwefelsaurer Ammoniumhaltiger Talkerde bestehend, nach der Filtration und Fällung mit Kali, eine neue Menge Talkerde abgeschieden wird, ein Charakter, der darin von den firen Kalien abweicht, daß diese gleich anfangs die Talkerde völlig abscheiden¹⁾.

1) Vergl. auch: Toxicologie von Seemann und Karls. S. 178. u. f. w.

§. 14.

Das Ammoniak erzeugt, wie bekanntlich, mit der Platindlösung ebenfalls einen hellgelblichen Niederschlag. Da derselbe jedoch mehr löslich, also die ammoniakalische Flüssigkeit in ziemlich concentrirtem Verhältnisse angewandt seyn müßte, so läßt sich dieses Letztere, vermöge der leichten Verflüchtigung des Ammoniak's im isolirten Zustande, nicht immer vollführen; ferner ist die Sättigung mit Säuren eingeschränkter wie sonst.

§. 15.

Das Ammoniak zeigt auf die genannten thierischen und vegetabilischen Substanzen ähnliche Wirkung, wie die vorhergehenden Kalien. Ist es in einer dieser Flüssigkeiten im freien Zustande vorhanden, so unterscheidet der sich entwickelnde Geruch und die Reaction des Dunstes auf Alkalien andeutende Papiere dieses während der gelinden Erwärmung, schon hinlänglich von den feuerbeständigen kalischen Stoffen. Außerdem würde durch Behandlung mit Chlornasserstoffsäure, gelinder Erwärmung des Salzes, und Zersetzung mit Kalk, nach bekannten Principien, bei der Gegenwart des Ammoniak's, ohnefehlbar dieses Letztere entwickelt werden. — Auch mit Kali angerieben, würde man es ohne Zweifel erkennen können, und schon in Lösungen der Ammoniaksalze, wenn sie mit Kali versetzt sind.

§. 16.

Ich habe bei mehreren Beobachtungen über die Entdeckung dieses Alkali's auch außerdem mein Augenmerk auf die Wirkung desselben für gewisse Säuren gerichtet, und gefunden, daß es im freien Zustande und bei einer Verdünnung von 1 Theil zu 1920 Theile jeglicher Flüssigkeit, noch auf Chlornasserstoffsäure reagirt. Wenn man nämlich einen mit weniger Säure der Art bestrichenen Glasstab jenem Fluido nähert, so werden sichtbarlich weiße Nebel entwickelt, die im Vergleich eines jeden andern

Alkalis ein sicheres Erkennungszeichen von der Natur des Ammoniak's liefern. — Auch die Essigsäure liefert ähnliche Erscheinungen. — Man kann dies anwenden, wenn das durch Kali entwickelte Ammoniak für sich kaum erkennbar wird¹⁾.

* * *

Sodann stellte ich eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung verschiedener metallischer Verbindungen an, und zeichne hier besonders das Verhalten des salpetersauren Quecksilberoxyduls und der Kupfersalze aus.

Es wurden zu diesem Behufe höchst verdünnte Flüssigkeiten von Ammoniak, unter Zusatz verschiedener Substanzen, verfertigt, und da ein Tropfen einer verdünnten salpetersauren Quecksilberoxydullösung (worin $\frac{1}{2}$ des festen Salzes) mit 8 Unzen reinem Wasser verdünnt, noch mit einigen Tropfen Ammoniak-Reaction, unter Erzeugung eines bräunlichen Niederschlags, aufserte, so wurde obiges Verhältniß beibehalten, indem die Abkochungen namentlich die Stelle des Wassers vertraten. — Es erfolgten bei den Abkochungen von Petersilien, Knoblauch, Zwiebeln und andern mehr indifferenten Stoffen stets farbige Niederschläge. Zu bemerken war vorzugsweise das Verhalten:

- a. Des Theeaufgusses. Ein dunkelbräunlicher Niederschlag, Salpetersäure denselben nicht wieder aufhellend.
- b. Beim Rothweine, wo die durch das Quecksilbersalz entstandene braun-schwärzliche Färbung, durch jene Säure mehr röthlich aufgehellte wurde.
- c. Des Eiweisses. Beim Zusatz des salpetersauren Quecksilberoxyduls erscheint eine braun-schwärzliche Färbung. Anfangs ein Coagulum, sich jedoch größtentheils

1) Rose a. a. D. S. 17. Nach ihm ist Chlornasserstoffsäure empfindlicher.

wieder lösend, und durch hinzugesetzte Salpetersäure, die Farbe mehr leichter verändernd, wobei zuletzt ein bräunlicher Niederschlag abgefondert wurde.

- d. Mit Caffeeabsud. Der mit dem Quecksilbersalze (und Ammoniak wie immer) erzeugte bräunliche Niederschlag, wurde durch jene Säure mehr aufgehellt, jedoch nicht vollkommen gelöst.
- e. Ösmazome und Fleischbrühe überhaupt, waren der Reaction nicht zuwider. Salpetersäure hellte den Niederschlag auf.

* * *

Wir finden im Vorigen die ungemeyne Reaction bestätigt, die das oxydulirte Quecksilbersalz aufs Ammoniak ausübt. — Bemerken will ich hier noch, daß ebenfalls das Natron, wie wohl nicht bei dem angezeigten hohen Grade der Verdünnung, eine solche Erscheinung veranlaßt.

Die, das abgeschiedene Quecksilberoxydul enthaltende Flüssigkeit, reflectirt das Licht vorzüglich mit opalisirend-bläulicher Farbe, die ich beim Ammoniak nicht vorfand.

Es ist bekannt, daß das Ammoniak mit der Quecksilberlösung einen weißen Niederschlag erzeugt, und sich hierdurch wesentlich von den andern Alkalien unterscheidet, welche gelb, oder röthliches Oxyd abscheiden.

Meine Versuche lieferten jedoch immer das Resultat, daß der Grad der Verdünnung hier nicht bedeutend seyn darf, um die Erscheinung sichtbar zu machen, und daß selbst, wenn auf freies Alkali reagirendes Papier jenes noch andeutet, dennoch der Zeitpunkt der Reaction fürs Ammoniak vorübergegangen seyn konnte.

* * *

Die Kupfersalze verdienen noch besondere Berücksichtigung,

wenn schon etwas bedeutendere Antheile des Ammoniak's, wie bei dem vorigen Reagenze, gegenwärtig sind.

Damit man nicht zuviel einer Kupferverbindung hinzusetzt, so ist es als zweckmäßig zu empfehlen, der in Berührung mit der atmosphärischen Luft, vermittelst eines geräumigen, verschlossenen Gefäßes, gesetzten Flüssigkeit muthmaßlich freies Ammoniak enthaltend, fein zerkleinetes, metallisches Kupfer oder ein Kupfersalz hinzuzufügen, und bis zur Entstehung der bekannten lasurblauen Färbung (im höheren oder geringeren Grade) unter öftmaligem Umrütteln in Berührung zu lassen. — Bei einer solchen Procedur erscheinen jedoch manche schleimigte und süße Pflanzenkörper, als das Kupfer einhüllend, mehr oder minder hinderlich.

* * *

Baryt- und Strontian-Alkalien sind für sich und auch in mehreren Verbindungen neuerdings näher als „Gifte“ geprüft worden, um sich von den schädlichen Wirkungen auf den Organismus zu überzeugen.

Smelin ¹⁾ hat die Schädlichkeit der Barytsalze, ausgenommen des schwefelsauren Barytes, bestätigt gefunden. Den Strontian zählt er jedoch nicht unter die direct wirkenden Gifte. Es ist bekannt, daß Drfila, hinsichtlich der Barytverbindungen sowohl die löslichen Salze desselben, wie auch den ägenden und kohlenstoffsauren Baryt, als heftig wirkende Körper betrachtet ²⁾.

Wir haben hier besonders den Umstand bei gerichtlichen Untersuchungen zu beachten, wie sich zuerst der Baryt mit andern

1) Versuche über die Wirkungen des Baryts, Strontians, Chroms etc. auf den thierischen Organismus von C. G. Smelin. Lübing. 1821.

2) Vergleiche See mann Toxicologie. S. 193.

heterogenen Körpern äußert. Die allgemeinen Eigenschaften als Alkalien sind bekannt, so wie sich derselbe sowohl in seinen salinischen Verbindungen im ägenden Zustande, in den Lösungen, vorzugsweise gegen Schwefelsäure und ihren Salzen, durch den weißen, schwer in Salpetersäure löslichen Niederschlag, verhält; wobei die Kohlenstoffsauren Kalien und die Säure für sich ebenfalls leicht in Essig-, Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure lösliche Niederschläge erzeugen.

Die Gränze der Verdünnung, bei welcher sich die Schwefelsäure und ihre Salze noch wirksam zeigen, geht nach Pfaff dahin aus, daß:

1) Bei einer Verdünnung = 100,000 des gelösten Barytes als Barythydrat in Wasser, etwas hinzugesetzte Schwefelsäure bald den erwähnten Niederschlag, als schwefelsauren Baryt, bildet.

2) In beiden Fällen, d. h. der neutralen salinischen Verbindung des Barytes sowohl, wie der Säure (namentlich schwefelsaures Natron, zu essigsaurem Baryt gesetzt), die Reaction jenen Punkt noch zu übersteigen vermag. Uebrigens erfolgen bei den hohen Verdünnungen auch die Niederschläge reichhaltiger nach mehreren Stunden. — Nach Berzelius wird in 100 Theilen desselben an Schwefelsäure = 34,37 + 65,63 Baryt angenommen.

Die Kohlensäure bewirkt bei einer Verdünnung = $\frac{1}{30000}$ des Barythydrates noch eine Trübung, deren vollkommene Erscheinung zweckmäßig in einem verschlossenen Gefäße entgegengesehen werden kann.

* * *

Außer den angezeigten Hauptreagentien können wir ferner speciell in Anspruch nehmen, wie:

a. die löslichen neutralen Barytsalze durch kohlensaure

Kalken noch bei 60000facher Verdünnung zersetzt werden.

b. Daß phosphorsaure Natron erzeugt bei 10000facher Verdünnung der Barytsalze einen Niederschlag, löslich in mehr hinzugesetzter freier Salpetersäure.

c. Arsenikssäure bringt bei 500facher Verdünnung Niederschläge hervor.

Diese von Pfaff angeführten Beobachtungen habe ich neuerdings zur eigenen Bestätigung nachgearbeitet und hier das Resultat erhalten, daß:

- 1) Bei einer Verdünnung des reinen Barytes = 19,200, etwas hinzugesetzte reine Phosphorsäure erst nach sechs Stunden eine opale Trübung hervorbrachte.
- 2) Wohl zu bemerken ist, daß bei einer 7,200fachen Verdünnung, beim Zutropfeln der sehr verdünnten Säure auch momentan weißliche Wolken entstehen, sich jedoch anfangs wieder zu lösen scheinen, bis nach mehreren Stunden die vollkommene Trübung erfolgt.
- 3) Bei einer Verdünnung des Chlorbariums = 10,000, bewirkt phosphorsaures Natron momentan eine weiße Trübung.
- 4) Arsenikssäure erregt bei dem reinen Baryt, zu einer Verdünnung dieses Letzteren = 9,600, nach einiger Zeit eine weißliche Trübung, späterhin stärkeren Niederschlag, wobei in überschüssiger Salpetersäure der arseniksaure Baryt unlöslich erscheint.
- 5) Das Chlorbarium bei einer Verdünnung = 15,360, wurde fast momentan durch wenig Arsenikssäure angedeutet, und unterscheidet sich hierdurch diese letztere in ihrer stärksten Reaction, in Vergleich der Phosphorsäure.
- 6) Mehrere Untersuchungen über die Empfindlichkeit der

Schwefelsäure lieferten mir noch einige interessante Resultate, so z. B. daß:

a. Bei einer 184,320fachen Verdünnung des Chlorbariums, und vorsichtigem Hineintröpfeln der sehr verdünnten Schwefelsäure, sich sichtbarlich weiße Wolken zeigen, die zwar in der Masse wieder verschwinden, jedoch nach mehreren Stunden eine Trübung veranlassen.

b. Wird momentan durch Umrütteln mit verdünnter Schwefelsäure eine sichtbare Trübung veranlaßt, wenn der Grad der Verdünnung = 46,080, gesetzt ist ¹⁾).

Eine ähnliche Reaction findet im Verhältnisse bei den löslichen Barytsalzen überhaupt statt. So auch der Aetzbaryt.

* * *

Der Aetzbaryt in seinem gelbsten, wäsrigten Zustande bietet verschiedene Erscheinungen hinsichtlich seiner Einwirkung auf thierische und Pflanzenstoffe dar, unter welchen wir bemerken, wie:

- 1) das Eiweiß, bei geringem Zusatze und unter Vermengung des Barytwassers, keine wesentliche Veränderung liefert, jedoch ein weißliches = Magma entsteht, wenn der Zusatz des Barytes vermehrt wird.
- 2) Ein Zusatz des Eiweißes hindert übrigens die Reaction auf andere Prüfungsmittel nicht, namentlich bewirkt die Schwefelsäure gleich die eigenthümlichen Veränderungen und den wolkenartigen Niederschlag.
- 3) Wird Galle momentan grünlich-gelb gefärbt ²⁾).

4) Gal:

1) Ueber Reaction mit anderen Körpern, weiter unten.

2) Siehe auch Drfila, d. h. S. 172. 2f Bd.

- 4) Gallerte und Milch erleiden keine Veränderung. Wird dem mit Milch verbundenen Barytwasser verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, und die Flüssigkeit erwärmt, so trennt sich ein Coagulum (Käsestoff) fest den schwefelsauren Baryt einhüllend.
- 5) Theeinfusum wird olivengrün trübe; Petersilienabkochung gelblich getrübt; Caffeeabsud mit grünlich gelber Nuance, und das Dekokt von Zwiebeln grünlich gefärbt.

Diese Körper stehen übrigens der Reaction nicht entgegen, und bemerkenswerth ist, daß bei dem Zusatz von Säuren, die Absude von Caffee und Petersilien sich beinahe wasserhell aufklären, bei den übrigen noch bräunlich gefärbt werden.

Schwefelsäure bewirkt namentlich gleich wie vorhin die besonderen Trübungen.

Barytsalze verhalten sich bei der Einwirkung auf die genannten thierischen und Pflanzenkörper passiv. Sie verändern die Farbe der letzteren nicht und werden ebenfalls bald durch die respectiven Prüfungsmittel angedeutet.

- 6) Zucker zeigt keine sichtbare Einwirkung auf Baryt und dessen Salze.
- 7) Rothwein (Burgunder) wird durch einen geringen Zusatz des Barytwassers erst weißlich und getrübt, beim größeren grünlich-trübe mit olivenartigem Ansehen, wobei sich ein weißlicher Niederschlag ablagert. Hinzugesetzte Schwefelsäure liefert eine interessante Erscheinung, indem sie die Farbe mit einer carminrothen vertauscht und einen rosenfarbigen Niederschlag veranlaßt. Eine Verbindung des Farbestoffes mit schwefelsaurem Baryt ¹⁾.

1) Drisla berührt nur die Trübung. — Barytsalze verhalten sich abweichend.

Unter andern Körpern, welche durch Aetzbaryt im gelbsten Zustande zerlegt werden können, fand ich noch besonders den Brechweinstein anzuführen. Es wird hier Spießglanzoxid ab- geschieden, ein Umstand, der bei gerichtlichen Untersuchungen wohl zu berücksichtigen ist. Mehrere vegetabilische Absude, na- mentlich adstringirende Stoffe, gehen mit dem Niederschlage eine Verbindung ein. [Man sehe 1r Band unter Brechweinstein das Weitere.]

§. 17.

Barytsalze verhalten sich hier wiederum abweichend. — Als ein sehr wichtiges Reagens für Baryt bezeichnen wir noch die Kieselfluorwasserstoffsäure, welche in den Lösungen desselben [Salze] einen krystallinischen Niederschlag erzeugt, in freien Säuren fast ganz unlöslich. Ich habe auch unter Einwirkung mancher fremden Stoffe dies bestätigt gefunden, nur Eiweiß hindert die schnellere Ablagerung. Uebrigens muß man die Einwirkung längere Zeit geschehen lassen, wenn nicht gleich ein Niederschlag erfolgen sollte. [Rose Handbuch S. 18. u. f. w.]

§. 18.

Der kohlenstoffsaure Baryt [auch im natürlichen Zustande der Witherit] ist, wie Orfila erwähnt, dem Organismus nach- theilig. In chemischer Beziehung berücksichtigen wir ihn nur in so weit, daß er sich leicht in Salpeter- und Salzsäure löst, sodann auch die Eigenschaften dieser gebildeten Salze erhält. Es ist nun noch hauptsächlich die Ermittlung der bei Obduccio- nen oder durch Erbrechen aus dem Körper entfernten Substanz in Betrachtung zu ziehen. — Ist eine Vergiftung vermittelst des Aetzbarysts vollführt, und noch kein Gegenmittel dargereicht worden, so kann entweder nach dem Tode des Individuums, bei der durch Section gefundenen oder vielleicht willkürlich aus- gebrochenen Substanz, ein Antheil erzeugter kohlenstoffsaurer

Baryt angenommen werden, durch die große Verwandtschaft des Barytes zur Kohlensäure herbeigeführt. In diesem Falle hat man daher die Masse mit heißem reinen Wasser zu verdünnen, und der Filtration zu unterwerfen. Waren in der durchfiltrirten Flüssigkeit noch Antheile gelösten Barytes vorhanden, so wird dieser zuerst durch die bekannten Prüfungsmittel aufgefunden, und sodann durch das Bräunen des Curcumapapiers das Alkali bekundet.

Oder war im Rückstand auf dem Filter kohlensaurer Baryt mit andern Stoffen verunreinigt geblieben, so ist es hinreichend, die Masse mit reiner Salzsäure zu erhitzen, und sodann nach dem Filtriren, mit reinem Wasser verdünnt, der Untersuchung mit den bekannten Prüfungsmitteln zu unterwerfen.

Würde vielleicht als Gegenmittel irgend ein schwefelsaures Salz [Siehe Orfila 2c.] gereicht, muthmaßlich z. B. schwefelsaures Natron in solcher Menge, daß eine vollkommne Zersetzung erfolgte, so hat man bei der Rettung des Individuums, und der vielleicht durch Brechmittel fortgeschafften Substanz, den schwefelsauren Baryt enthaltend, diesen letzteren auf dem Filter zu sammeln, und nach und nach in Gefäßen durch Abspülen [vermöge der specifischen Schwere leicht zu Boden sinkend] zu sammeln. — Nach gehörigem Auslösen und Trocknen kann er nach bekannten Principien, mit Kali und Kohle geglüht, der Zersetzung zu kohlensaurem Baryt unterworfen werden, wobei sodann durch die Behandlung mit verdünnter reiner Chlorwasserstoffsäure im Porcellengefäße, die nach dem Erwärmen von der Hydrothionsäure befreite Flüssigkeit bald vermittlest der Reagentien geprüft werden kann.

Bei dem statt findenden Tode muß man darauf bedacht seyn, die Seitenwände des Magens und der Abführgänge

sorgfältig noch schwefelsauren Baryt, sich hier fest anlagernd, aufzufinden.

War die Vergiftung mit kohlenstoffsaurem Baryt geschehen, also vermöge der großen Unlöslichkeit desselben, an keine Erzeugung schwefelsaurer Salze zu denken, so wird die im Körper vorgesehene Substanz u. s. w., sogleich, wie oben bemerkt worden, mit Salzsäure der Behandlung unterworfen.

War vielleicht Milch als Gegenmittel angewandt worden, so hat man das weiter oben Erörterte zu berücksichtigen, jedoch wenn noch kein schwefelsaurer Baryt gebildet vorhanden war, die Gerinnung der Milch vermittelst weniger Salzsäure zu vollführen, damit sodann in der molkenartigen Flüssigkeit ungehindert die Eigenschaften des Barytes aufzufinden sind. Etwa nur in geringer Gabe gereichter Brechweinstein wird keine besondere Differenz veranlassen.

* * *

Geschehene Vergiftungen mit leicht löslichen Barytsalzen, so hat man, wie oben angeführt, sogleich die mit Wasser verdünnten Substanzen zu filtriren und die Flüssigkeit näher zu prüfen, auch vorzugsweise dann den verbliebenen Rückstand, wenn hier schwefelsaurer Baryt als vorhanden vermuthet werden könnte.

* * *

Wir haben oben die Empfindlichkeit der Schwefelsäure auf Barytverbindungen bezeichnet. Außer diesem vorzüglichen Prüfungsmittel möchte ich noch ein Anderes, nämlich den chromsauren Baryt, in Vorschlag bringen.

Ich habe hier verschiedene Versuche anderer Chemiker wiederholt, und bei seiner Reaction auf Aetz baryt und Barytsalze gefunden, daß:

1) bei einer Verdünnung = 122,880 des reinen Barytes,

saures krySTALLISIRTES chromsaures Kali noch gelbe wolkenartige Trübungen veranlaßt und bei der 80,000fachen schon die Trübung sich auf die ganze Flüssigkeit verbreitet und einen hellgelben Niederschlag ablagert.

- 2) Hindern die oben genannten thierischen (ausgenommen Milch) und Pflanzenkörper diese Reaction nicht, so weit dieselben Durchsichtigkeit behaupten.
- 3) Ist der salpetersaure Baryt etwas dem Aetz baryt bei dieser Empfindlichkeit zurückzustellen.

Uebrigens löst Salpetersäure den chromsauren Baryt nicht wieder auf.

* * *

Den Strontit und seine Salze habe ich zugleich mit berücksichtigt, obgleich diese Körper nur höchst selten als Gifte in Anspruch genommen werden können, auch Gmelin deren Schädlichkeit in Abrede stellt. Man war früher der Meinung, daß der Strontian in der Reihe direct wirkender Gifte, den Vorigen zur Seite gesetzt werden könne.

Ich habe mehrere Versuche über dessen Empfindlichkeit auf andere Körper wiederholt, und hier folgende Resultate erhalten:

- a. Wird der Strontian für sich in Wasser gelöst, vermittelst der Schwefelsäure bei einer Verdünnung = 18,000 nach mehreren Stunden Ruhe, noch durch weißliche Trübung angedeutet.
- b. In seiner salinischen Verbindung, namentlich beim Chlorstrontit, erscheint bei einer Verdünnung = 15,260 erst nach einigen Stunden Trübung. Bei = 7,600facher jedoch momentan.

Der schwefelsaure Strontian ist unlöslich in überschlüssiger Salpetersäure.

- c. Kieflsaures Kali bewirkt bei einer Verdünnung = 8,000

- des Strontitsalzes momentan eine Trübung. Der klee-
saure Strontian ist in Salpetersäure löslich.
- d. Phosphorsaure Salze bewirken bei einer 10,000-
fachen Verdünnung, nach einigen Stunden Ruhe, eine
Trübung. Der Niederschlag erscheint löslich in Salpeter-
säure.
 - e. Arseniksaure Salze bei einer Verdünnung = 6,000
nach einiger Zeit. Der arseniksaure Strontit ist nicht
lösbar in Säure.
 - f. Kohlensaures Kali erregt in der salzsauren Lösung
bei 10,000facher Verdünnung sehr bald einen weißlichen
Niederschlag.
 - g. Chromsaures Kali bewirkt hier bei 2,000facher Ver-
dünnung eine Trübung. Der Niederschlag lösbar in we-
niger Salpetersäure. — Aehnliche Wirkung auf den ge-
lösten Aetzstrontit.

§. 19.

Hinsichtlich des Verhaltens des reinen Strontians im ge-
lösten Zustande auf thierische und Pflanzenkörper, haben wir
im Ganzen die nämlichen Resultate aufzuweisen, wie beim Ba-
ryt. Nur schien mir der Kaffeeabsud (im rohen Zustande) eine
dunklere grüne Farbe zu erhalten. Dann wird mit dem Ei-
weiße erst nach Verlauf einiger Zeit die anfangs klare Flüssig-
keit ein opales trübes Ansehen bekommen. Uebrigens hindern
die genannten Körper (soweit dieselben Durchsichtigkeit beibehal-
ten) der nachfolgenden Reaction laut vorigen §. nicht.

§. 20.

Eine besondere von dem Baryt abweichende Eigenschaft des
Strontians besteht wie bekannt darin, daß die löslichen Salze
desselben der Weingeistflamme bei der Entzündung eine schöne
purpurrothe Färbung ertheilen. — Bei gerichtlich-chemischer

Auffindung des Strontians ist dieser Umstand hauptsächlich zu bemerken, da die Reactionen hin und wieder mit denen des Baryts zusammentreffen, und außerdem als nicht sehr empfindlich anzusehen sind. Der Gang der Untersuchung ist ähnlich wie der beim vorigen Alkali, und man muß möglichst bemüht seyn, den vielleicht rückständigen kohlsauren Strontit in salzsaures Salz zu verwandeln.

Bei Anwendung der Prüfungsmittel sind zur Unterscheidung vom Baryt die Löslichkeit einiger eben bemerkten Niederschläge in Säure nicht zu übersehen.

§. 21.

Nach Rose unterscheidet sich Baryt vom Strontit auch noch dadurch: Hat man die Auflösung eines Strontianerdsalzes mit Schwefelsäure versetzt, aber nicht vollständig gefällt, so daß noch unzersehtes Strontianerdsalz vorhanden ist, bleibt ferner das Ganze längere Zeit stehen und wird filtrirt, so wird in der abfiltrirten klaren Flüssigkeit durch die Lösung eines Baryterdsalzes ein geringer weißer Niederschlag erzeugt.

§. 22.

Der Kalk, nach Drfila's Versuchen im ähnden Zustande als Entzündung erregendes Mittel auf die Organe wirkend, ist sehr leicht durch seine characterischen Eigenschaften wiederum aufzufinden. Er zeichnet sich in seiner Lösung und Verbindung folgendermaßen vorzugsweise aus:

- 1) Wird er noch in der neutralen Verbindung mit Salz- oder Salpetersäure bei mehr denn 100,000facher Verdünnung vermittelst klee-sauren Kalis angedeutet. Der weiße klee-saure kalkhaltige Niederschlag ist in Salpetersäure lösbar. An und für sich im Kalkwasser findet die Grenze der höhern Reaction nicht statt.
- 2) Bewirken kohlsaurer Kalien noch eine weiße Trü-

Klee-
000:
eine
peter-
0,000
nicht
fung
ichen
Ber-
we-
1 ge-
t ge-
wir
Ba-
eine
Ei-
iffig-
dern
ehal-
t des
Salze
höne
ischer

lung bei 10,000facher Verdünnung, leicht lösbar in Säuren.

- 3) Phosphorsaures Ammonium und Kali erzeugen phosphorsauren Kalk, in weniger Salpetersäure lösbar, noch bei 5000facher Verdünnung.
- 4) Arseniksaures und arsenigsaures Kali im neutralen Zustande nach einem ebenfalls in Salpetersäure löslichen Niederschlag bei 2000facher Verdünnung. Uebrigens auch nach mehreren Stunden, bei einer beträchtlich größern Verdünnung, Trübungen.
- 5) Concentrirtere Lösungen des Kalksalzes erzeugen mit Schwefelsäure einen voluminösen Niederschlag, als Gyps, nicht löslich in verdünnten Säuren. Es unterscheidet sich Kalk hierdurch schon namentlich vom Baryt, daß Letzterer so stark auf jene Säure wirkt.

§. 23.

Ich habe bereits früher ¹⁾ das Verhalten des Kalkwassers zu verschiedenen Substanzen angeführt, wobei namentlich die vegetabilischen Absude mehr gelblich u. s. w. gefärbt erscheinen, und wie ich späterhin sah, der Reaction nicht entgegenstanden.

Hinsichtlich des Thecaufgusses ist die dunklere Färbung und beim ungebrannten Kaffeeabsude das Verhalten der übrigen Alkalien gleich zu bemerken.

Beim Rothwein findet eine ähnliche Reaction, wie beim Baryt, statt. Eiweiß, Gallerte, Ösmazome und Milch bewirken keine sichtbaren Veränderungen. Picromel bewirkt, so wie die frische Galle, nach einiger Zeit eine Trübung.

§. 24.

Die Art und Weise der Auffindung des Kalkes beruht auf

1) Toxicologie 1r Band. S. 17. u. f. w.

ähnliche Proceuren, wie beim Baryt angedeutet worden; man hat hier sowohl die abfiltrirten Flüssigkeiten, wie vielleicht auch im Rückstande den kohlenfauren Kalk, in Berücksichtigung zu ziehen, wobei stets Sorge getragen werden muß, denselben als höchst leicht löslich in vielen Säuren in einem solchen Zustande zu versehen, und sodann die Prüfungsmittel anzuwenden. Wurde vielleicht die Gegenwart des schwefelsauren Kalkes oder Gypses anerkannt, so muß dieser Letztere nach vollkommener Abscheidung im Plattingefäße mit Natrikalien und Wasser aufgeschlossen [1 Theil zu 2 Thl. etwa] und die Masse mit Salzsäure neutralisirt werden, wobei sodann die durchfiltrirte, den Chloralkalige Flüssigkeit, nach bekannter Methode weiter untersucht werden kann.

§. 25.

Die Verbindungen des Schwefels mit den genannten Stoffen, als Schwefelalkalien, namentlich wie sie in ihrem leicht löslichen Zustande hin und wieder wohl noch als Gegenmittel bei manchen Vergiftungen durch metallische Körper gegeben werden können, wirken den neueren Beobachtungen zufolge sodann schädlich, wenn entweder das Kali vorherrschend ist, oder die Entwicklung des geschwefelten Wasserstoffgases stattfand.

Man kann stets die Vermuthung hegen, daß entweder die ausgebrochene Substanz oder auch der Inhalt der organischen Theile bei der Obduction schon physisch die Gegenwart der geschwefelten Alkalien äußern, oder diese Letztern leicht auf chemischem Wege mittelst der Behandlung mit Säuren u. s. w. aufgefunden werden können, wie auch durch die eigenthümlichen Reactionen, welche das geschwefelte Wasserstoffgas auf verschiedene metallische Körper ausübt.

Uebrigens habe ich noch gefunden, daß ein großer Theil

vegetabilischer und animalischer Körper, jener Reaction nicht hinderlich erscheint. —

§. 26.

Die oben verhandelten alkalischen Stoffe sind diejenigen, durch welche am häufigsten eine Vergiftung statt finden könnte. Würde man sich auch hier des Wortes „Gift“ im größeren Umfange bedienen, so könnten vielleicht noch einige andere Körper, z. E. Kalkerde im reinen Zustande u. s. w. hinzugezählt werden, die wir jedoch hier nicht mit aufzunehmen, uns berechtigt fühlen. —

Wir gehen jetzt zu den bekanntern Säuren über, und werden sodann die Verhandlung der Pflanzenalkaliden, ihrer gebundenen Säuren und andere indifferente Substanzen, nachfolgen lassen.

II. S ä u r e n.

§. 27.

Schwefelsäure in ihrem concentrirten Zustande, bewirkt auffallende Erscheinungen, aus welchen sich genugsam die so schädlichen Wirkungen herleiten lassen. —

Drfila führt das Verhalten auf verschiedene Stoffe an, und berücksichtigt die bekannten Reactionen, namentlich auf lösliche Barytverbindungen, als eigenthümliches Prüfungsmittel. *)

Ich habe die Versuche über die Empfindlichkeit dieser Säure auf Barytsalze, und umgekehrt verschiedentlich wieder

1) Vergleiche auch Seemann Toxicologie.

holt, und gefunden, „daß bei einer 800,000 fachen Verdünnung eine Schwefelsäure von 1,800 sp. G. vermittelt des essigsauren Barytes, nach einiger Zeit noch Trübung erfolgt, in hinzugesetzter Salpetersäure nicht verschwindend.“ — Nach Rose am besten Chlorwasserstoffsäure.

Die Reactionen auf Kalk, Strontian, Quecksilber, Blei, haben wir früher angegeben und bemerken nur noch beiläufig, wie unter allen die Barytsalze als eigenthümlich wirkend erscheinen. —

§. 28.

Ich stellte auch hier eine Reihe von Beobachtungen über den Einfluß auf andere fremdartige Körper an. — Die mehrgenannten vegetabilischen Absude werden nicht dadurch verändert, und jedesmal findet auch die bemerkte Veränderung durch essigsauren Baryt statt; vielleicht, daß hin und wieder diese Niederschläge oder Trübungen mehr grünlich-gelb gefärbt erscheinen. Der Rothwein wird in seiner Intensität erhöht, und läßt, nach mehreren Stunden Ruhe, einen weißlichen Niederschlag, durch Zersetzung weinsteinsaurer Salze mittelst der Schwefelsäure, fallen. Auch hier bewirkt das Barytsalz die bekannte Trübung. Selbst einhüllende, schleimigte und süße Substanzen, sind nach längerer Zeit dieser Einwirkung nicht hinderlich, und ich erwähne hier noch der bekannten sauren Seife, aus Mandelöl und concentrirter Schwefelsäure gebildet, welche mit Branntwein versetzt, bei gehöriger Verdünnung mit reinem Wasser, dennoch durch Hülfe des essigsauren Barytes, ihrem Ursprunge nach aufzufinden ist. — Man wendet nämlich im gemeinen Leben häufig jenes Gemisch dazu an, um dem Branntwein perlende Eigenschaften und Geschmack zu ertheilen. — Bei etwaiger gerichtlicher Untersuchung dieser Art ist es jedoch unumgänglich nothwendig, daß zu prüfende geistige Getränk

nicht
gen,
ante.
seren
Kör-
zählt
rech-
und
Ihrer
nach-
wirkt
so
an,
auf
igß-
leser
der

genugsam mit destillirtem Wasser zu verdünnen, da sonst der Alkoholgehalt eine Zerlegung des hinzugesetzten und gelösten Salzes verursachen kann, und sich das respective Salz ohne Wassergehalt ablagert. Uebrigens würde in einem solchen Falle ein neuer Zusatz von Wasser und Salpetersäure bald entscheiden können, zumal wenn auch vielleicht kohlensaurer Baryt theilweise erzeugt seyn sollte.

§. 29.

Ein mehrfaches Verhalten dieser Säure auf verschiedene thierische Stoffe, finde ich noch für nothwendig zu bemerken, und hierher zu zählen ist namentlich Milch, Eiweiß, Eigelb, Galle, Blut, Fioramel. —

Die Milch wird zum Gerinnen gebracht, so wie bei allen Säuren auch noch schnell, wenn eine nur gelinde Erhitzung vorausging. — Die abfiltrirte molkenartige Flüssigkeit enthält die verdünnte Schwefelsäure und letztere kann auf bekannte Weise erforscht werden.

Eiweiß im, mit genugsam Wasser verdünnten oder regelmäßig gelösten Zustande, wird durch diese Säure nicht zersezt, jedoch findet die Erzeugung eines weißlichen Coagulums statt, wenn die Säure unmittelbar dem rohen Eiweiße zugesetzt wird. Durch Zusatz von gelöstem Aeskali oder Natron im Ueberschusse wird jenes Magma wiederum gelöst und nun deuten die Barytverbindungen auch bald die Gegenwart der Schwefelsäure in der Flüssigkeit an. — Zu bemerken ist dieses übrigens auch schon oben bei dem wässrigten Eiweiße, in welchem momentan Barytsalze Trübungen erzeugen, wenn Schwefelsäure eingeküßt gewesen war. —

Dieses Verhalten gegen Eiweiß scheint mir bei gerichtlichen Untersuchungen allerdings wohl zu berücksichtigen werth zu seyn, indem auch mir der Fall vorkam, daß ein junger Färber, wel-

cher Schwefelsäure genossen, Eiweiß als Gegenmittel nahm, und bei nachherigem Erbrechen eine bedeutende Masse dieses Coagulums von sich gab. —

§. 30.

Das Eigelb erzeugt, mit der concentrirten Schwefelsäure verbunden, eine körnerartige feste Masse, in vielem zugesetzten flüssigen Aetkali unter Mitwirkung der Wärme lösbar, und nun mit Barytsalzen die bekannten Trübungen momentan veranlassend. Ist die Quantität des hinzugesetzten Kalis mit nicht zu vielem Wasser verdünnt, so findet nach Verlauf von mehreren Stunden auch wohl ein Erstarren der Masse, in Form eines Glutens, schwerer lösbar, statt. —

§. 31.

Drfila erwähnt das Verhalten der Galle zu dieser Säure. Ich habe dessen Angabe bestätigt gefunden, daß nämlich wenige Tropfen der Säure zur Galle gesetzt, einen gelben Niederschlag (nach meinen Beobachtungen stets mehr grünlich) erzeugen, als animalische Substanz der Galle. — Größere Mengen der Säuren bewirken eine mehr orange-gelbe Färbung, und nach mehreren Minuten setzen sich grünliche Flocken ab. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, wobei besonders in ähnlichen Untersuchungen, der Rückstand mit reinem Wasser häufig auszusüßen ist, wird durch Barytsalze genugsam getrübt.

Ein Theil der Säure scheint jedoch auch mit der angeführten flockenartigen Substanz eine Verbindung eingegangen zu seyn. —

Pioromel erleidet ebenfalls eine Zersetzung, jedoch hauptsächlich bei erhöhter Temperatur. —

§. 32.

Osmazone wird von der concentrirten Säure so verändert, wie dies bei ähnlichen Substanzen des thierischen Reiches statt findet. —

der
sten
ohne
falle
iden
heil-
bene
fen,
gelb,
als-
ung
hält
ante
egel-
setzt,
katt,
vird.
uffe
ryt-
der
chon
ryt-
ge-
chen
eyn,
wel-

Das Blut wird momentan coagulirt, und es erfolgt die bekannte Zersetzung in Cruor &c. —

Das abgeschiedene Blutwasser wie auch die zur Ausfällung der festen Substanz dienenden Flüssigkeiten, geben nach der Erhitzung mit Kohle, um die Entfärbungen herbei zu führen, so wie der Filtration, sehr bald mit dem oft genannten Prüfungsmittel, die Gegenwart der Schwefelsäure zu erkennen. —

§. 33.

Die verdünnte Schwefelsäure bewirkt nur in einem geringeren Grade die oben genannten Erscheinungen, und namentlich die Coagulation mancher thierischen Substanzen. Bei gerichtlichen Untersuchungen hat man nun vorzugsweise dahin zu achten, daß die bei der Obduction oder dem Erbrechen erhaltene Masse, sogleich mit Wasser verdünnt wird. Unverkennbar müssen für den Arzt die Symptome der Vergiftung mit concentrirter Schwefelsäure seyn, wenn er die beschädigten Organe betrachtet, aber auch eben so leicht wird der Chemiker dieselbe ermitteln. — Ich war Zeuge einer solchen Untersuchung, wo die von Dr.fila vorgeschlagene kohlensaure Magnesia als Gegenmittel gegeben war, jedoch den Tod des hart beschädigten Individuums nicht zu hindern vermochte. Die vorgesundene mit verletzten thierischen Organen angefüllte Masse, wurde wiederholt mit reinem Wasser im Porzellangefäße ausgelaugt, und in den bräunlichen filtrirten, durch Kohle mehr sich entfärbenden Flüssigkeiten, deutete das Barytsalz sehr bald die Gegenwart der in so großer Quantität gebundenen Schwefelsäure an. Sie war in diesem Falle noch nicht vollkommen mit Talkerde gesättigt gewesen. —

Hat man vielleicht mit eiweißhaltiger Substanz zu operiren, so berücksichtigt man weiter das schon oben Erwähnte. — Uebrigens beschränkt man sich nicht auf obiges Reagens,

bei welchem nie der Zusatz der reinen Salpetersäure, um etwaige Kohlenstoffsaure Verbindungen zuvorkommen, verabsäumt werden muß. — Ist Schwefelsäure nach vorheriger Prüfung mit Lakmuspapier im freien Zustande vorgesunden worden, so wird die Masse zur möglichsten Concentration (nach vorheriger Trennung der fremden Substanzen) abgedunstet, und nun noch anderen Prüfungen ausgesetzt. So z. B. wird die Säure, mit Quecksilber erhitzt, schwefelichtsaures Gas (unverkennbar) entwickeln. Ferner sind zu bemerken: die Reactionen auf Kalk und die Erzeugung des Gypses, wie auch diejenige auf organische Körper, welche sie verkohlt, und dann noch die eigenthümlichen Dünste, welche die beinahe zur concreten Form abgedunstete Säure hervorzubringen im Stande ist. — Die Darstellung im reinen Zustande geschieht durch Destillation, und in dieser Gestalt verabsäume man auch die Sättigung mit Eisen, unter Zusatz von hinreichendem Wasser, nicht, um das eigenthümliche schwefelsaure Eisenoxidul darzustellen, und die Identität der Säure noch näher nachzuweisen. —

Nach Rose wird sie in der Verbindung eines Salzes, durchs Röthrohr so entdeckt, daß man etwas des Salzes zu einer klaren farblosen Perle, aus Soda und Kieselerde auf Kohle geblasen, hinzusetzt, und nun durch die innere Flamme erhitzt. Die Farbe wird dadurch dunkelbraun, oder bei kleinen Quantitäten nach dem Erkalten roth. —

§. 34.

Die Salpetersäure verdient desfalls eine besondere Berücksichtigung, da sie so sehr leicht bei ihrer Einwirkung auf gewisse organische, und andere Substanzen, eine Zersetzung, oder doch besondere Modificationen erleidet. Eine Erfahrung, die uns täglich von der Chemie geliefert wird. — Man be-

trachte hier nur die eigenthümlichen zersäurenden Angriffe auf animalische Stoffe. —

§. 35.

Die obige Zersetzung, namentlich bei erhöhter Temperatur, findet unter Mitwirkung verschiedener Metalle und organischer Körper dahin statt, daß ein Theil ihres Sauerstoffes sich an jene Körper absetzt, und nun der Stickstoff in Verbindung mit wenigerem Sauerstoffgehalte als Stickstoff-Dioxid entwickelt wird. Dieses letztere nimmt als rothgefärbte Säure noch den Sauerstoff der Atmosphäre auf. Die Verbindung, welche durch Einfluß jener Säure bei der erhöhten Temperatur zunächst unser Interesse in Anspruch nimmt, ist das sogenannte Wolltherische Bitter, dessen wir weiter unten erwähnen wollen.

§. 36.

Die Salpetersäure äußert sich auf die obengenannten Körper auf ähnliche Weise, ohne Zuziehung der Wärme, wie die Schwefelsäure, vielleicht in verschiedener Beziehung abweichend. Die mehrgedachten Pflanzenabkochungen werden nicht davon verändert. Beim Eiweiße und Eigelbe sind, namentlich bei der mehr concentrirten rauchenden Säure, ähnliche Veränderungen hinsichtlich des Coagulirens ic. wahrzunehmen, wie oben erörtert wurde. Zu bemerken ist noch, daß die durch concentrirte Salpetersäure so behandelte thierische Substanz, zugleich eine mehr dunkle ins Orange übergehende Farbe erhält, und auch nach der Behandlung mit reinen Kalien dieselbe unverkennbar ist. —

Es wird auch in diesem letztern Falle die Säure vom Alkali aufgenommen werden. Orfila führt schon die wichtige Beobachtung an, daß die braunrothe Masse, durch das Verdunsten des mit Kali wieder gelösten Salpetersäure-haltigen Eiweißes (also eine Verbindung aus Kali, salpetersauren Kali und

und thierischer Materie) erhalten, mit absolutem Alkohol erhitzt, letzterem das freie Kali und die thierische Substanz übergiebt, wobei salpetersaures Kali zurückbleibt, dessen Natur man nun weiter untersuchen kann. —

Zugleich wird von diesem Gelehrten bemerkt, wie sehr dies Verhalten eine Berücksichtigung verdient, da die Salpetersäure sich auf vielfache Weise so mit organischen Körpern zu verbinden im Stande ist. —

§. 37.

Die Menschengalle wird ebenfalls von der Säure auf ähnliche Art, wie oben angeführt worden ist, zerlegt, nur ist der Niederschlag der sich abscheidenden Substanz mehr gelblich gefärbt, so auch durch das Coaguliren der Milch, der sich trennende Käsestoff dieser letzteren, welcher unter Zutritt der Atmosphäre mehr ins Gelbe übergeht. — Eben so wird das Blut schnell coagulirt, und man kann in allen Fällen in den Auslaugesflüssigkeiten und denen durchs Filtrum getrennten, stets wieder die freie Säure erkennen. —

Auch schon die gewöhnliche käufliche, mehr verdünnte Säure äußert ähnliche Erscheinungen, wiewohl in geringerem Grade. —

§. 38.

Zersetzender äußert sich, wie oben angedeutet worden, jedoch die Wirkung dieser Säure *) durch den Zutritt der Wärme, und nun sind die Erscheinungen sehr verschieden von denen der andern Säuren. — Bei den organischen Körpern wird in den meisten Fällen eine Zersetzung der Säure herbeigeführt, und nicht selten mit Verlust des eigenthümlichen, oder ursprünglichen

1) Besonders im gewissen gewässerten Verhältnisse, und sodann mehr Gemisch wirkend. —

Charakters des so modificirten Körpers. Man gedenke hier nur der Bildung von Kleeſäure, der Modification des Fettes, der Erzeugung des oben erwähnten Weltherschen Bitters, und mehrerer dergleichen Productionen. —

§. 39.

Wir finden in Orfila's Handbuch, namentlich im therapeutischen Theile, über Vergiftung mit dieser Säure, ziemlich erschöpfend abgehandelt, und verweisen dahin den geneigten Leser, als mit dem chemischen in gewissem Einklange stehend.¹⁾

Auch ich habe Gelegenheit gehabt, der Section eines großen Hundes, der auf obige Art sein Leben eingebüßt hatte, mit beizuwohnen. Nach dem Verschlucken der gerade nicht zu concentrirten Säure, und nach einer Gabe von fetten Substanzen, suchte er sich des Giftes, mittelst Erbrechens, zu entledigen, wobei schon deutlich Zerstörungen organischer innerer Theile erfolgten. Die ausgebrochene Substanz besaß einen Geruch nach salpetrigter Säure, war intensiv gelb gefärbt, und ließ bald die Gegenwart der freien Säure bekunden. Noch mehr war dies bei den inneren Theilen der Fall. Die hier vorgesehene (theilweise fettartige, coagulirte) gelbliche Masse, hauchte jenen Geruch noch mehr aus, und die zersetzten Wände des Magens waren von sehr weicher Beschaffenheit, und wurden durch die Behandlung mit Aetkali im Ueberschuß bald gelöst, welcher Weg überhaupt zur näheren Bestätigung bei gerichtlichen Untersuchungen zu empfehlen ist, indem das Kali eine Saponification etwaiger fetter Substanzen veranlaßt, und sich mit der Säure als salpetersaures Kali verbindet. — Nach der Filtration und dem Verdunsten der Flüssigkeiten kann die rückständige salinische

¹⁾ Vergleiche auch See mann Toxicologie. S. 127.

Masse dadurch noch näher auf die Natur der Salpetersäure geprüft werden, daß sie:

- 1) in diesem Falle das eigenthümliche verpuffende Geräusch auf glühende Kohlen veranlaßt.
- 2) Wird die salinische Masse mit der gehörigen Menge Schwefelsäure versetzt, im Glasapparate der Destillation unterworfen, unter Einwirkung der charakteristischen rothen Dämpfe, die Salpetersäure im freien Zustande verrathen.
- 3) Wird sich diese Säure durch ihre ebenfalls eigenthümliche Wirkung auf thierische und vegetabilische Körper genugsam bekunden. —
- 4) Mit Zink, Quecksilber, Silber, Kupfer erhitzt, sich als Salpetersäure durch die entwickelnden Dämpfe ausweisen, wenn sie vorher gehörig im verdünnten Zustande befindlich gewesen ist.
- 5) Endlich noch mit Alkohol den eigenthümlichen verdünnten Salpeteräther erzeugen.
- 6) In fester Substanz als Salzverbindung ist sie so zu entdecken, daß dies Salz mit Kupferseile gemengt, und in einer Glasröhre mit Schwefelsäure erhitzt wird, wobei sich pomeranzengelbe Dämpfe entwickeln. —
- 7) Setzt man zu der Flüssigkeit, Salpetersäure enthaltend, etwas Chlornasserstoffsäure, so wird, wenn Gold hinzukommt, dieses gelöst, und so die Gegenwart der Salpetersäure bewiesen.
- 8) Nach der von *Runge* angegebenen Methode [*Poggendorfs Annalen* Bd. 9. pag. 479] ¹⁾ entdeckt man die kleinsten Mengen der Säure im Salze, indem man ein dickflüssiges Amalgam von Quecksilber und Zink in einem kleinen

¹⁾ Vergleiche auch *Rose Handbuch* S. 70.

Porcellanschälchen mit neutraler Eisenchloridauflösung übergießt, so, daß es davon bedeckt wird, und nun eine kleine Menge eines salpetersauren Salzes durch die Lösung auf jenes Amalgam fallen läßt. Es entsteht da, wo das Salz lag, ein schwarzer Fleck. —

9) Sodann, indem man zu der ein salpetersaures Salz haltigen Flüssigkeit etwas Schwefelsäure und ein Eisenoxydulsalz in Krystallen (schwefelsaures) hinzusetzt, und das Ganze erwärmt. Ist auch ein salpetersaures Salz vorhanden, so wird das Fluidum zunächst den Krystallen dunkel schwärzlich gefärbt, welche sich nach und nach mittheilt.

Die Auffindung dieser Säure nach dem Tode bei der vorgefundenen Masse, oder derjenigen beim Erbrechen erhaltenen, ist daher mit keinen besondern Schwierigkeiten verknüpft.

Schon eher erheischt der Vergiftungstod, mittelst der salpetrigen Säure, namentlich für den Arzt, eine größere Aufmerksamkeit. Ist hier das verstorbene Individuum noch in dem Raume, wo eine solche Todesart erfolgte, befindlich, so läßt sich vielleicht die Ursache des Todes an dem eigenthümlichen Geruche selbst erforschen; aber im entgegengesetzten Falle muß der Hergang der Sache, durch die verletzten Organe selbst, weiter aufgeheilt werden. Vielleicht dürften hier in den meisten Fällen noch Spuren von freier Säure zu ermitteln seyn. —

Die Physiologen scheinen der Meinung zu seyn, daß bei Einwirkung der Organe auf die Salpetersäure, und unter Mithilfe der thierischen Wärme, schon nach einiger Zeit die *Materia amara Weltherii* erzeugt werden könne, und nun diese selbst neue verderbliche Eigenschaften auf den thierischen Haushalt äußern. Man kann diesen Grundsatz durch *Rapp's*, so auch andere Versuche, als bestätigend ansehen, und ich will nur hinzufügen, daß ich jene Substanz einer näheren Prüfung

[zu ihrer Ausmittelung vornehmlich] unterwarf, und dieselbe für sich bei den zoochemischen Gegenständen verhandelte.

Wir werden hier die näheren Eigenschaften kennen lernen, in wie weit dieselbe bei Berührung mit mehreren andern Stoffen wiederum zu erkennen ist. — Uebrigens hat dann die Production dieses Körpers schon eine bedeutende Verletzung der Membrane zur Folge gehabt.

§. 40.

Die Chlorwasserstoffsäure wollen wir hier kurz erwähnen, da sie im allgemeinen ähnliche Eigenschaften, als andere Säuren, wiewohl abweichend von der Salpetersäure hinsichtlich der oxidirenden Eigenschaften, äußert. — So weit uns ihre Wirkungsart auf verschiedene organische Stoffe von Interesse seyn kann, namentlich den obengenannten, wie Demazom, Eiweiß, Eigelb, Galle &c. &c. stellen wir sie der mit Wasser verdünnten Schwefelsäure zur Seite. —

Bei der Einwirkung auf solche thierische Körper, welche damit gerinnen, und nun späterhin durch Alkalien im Ueberschuß wieder gelöst werden, muß noch der Umstand berücksichtigt werden, wie nur bei einer neutralen Verbindung die bekannte Reaction mit dem salpetersauren Silber erfolgt, jedoch schwierig bei überwiegendem Gehalte an Kali. Man hat daher darauf zu achten, daß die Flüssigkeit vorher mit reiner Salpetersäure genugsam versetzt werde.

Dies ist namentlich der Fall mit Eiweiß, Eigelb &c.

§. 41.

Die ungeweine Reaction des salpetersauren Silberoxides auf Chlorwasserstoffsäure, namentlich in ihrem gebundenen neutralen Zustande, habe ich bereits im ersten Bande erwähnt. — Eben so kann das salpetersaure Quecksilber-Oxid empfohlen werden, wiewohl geringer reagirend. Die Erzeugung

der Chlor-Niederschläge wird übrigens nicht durch andere fremdartige Stoffe [mehr indifferent erscheinend] verhindert, vielleicht nur, daß die einhüllenden mucilaginosen der früheren Erscheinung etwas hinderlich seyn können. —

Was ferner hinsichtlich der Eigenschaften des Chlorsilbers noch zu erwähnen ist, finden wir unter der Rubrik des Silbers näher angebeutet. Bei näherer Prüfung der erhaltenen Substanzen, im Fall noch freie Säure vorhanden war, hat man auch dahin zu achten, daß die Flüssigkeit, mittelst des Natrons, im neutralen Zustande versetzt, sodann zur trocknen Salzmasse, nach der Trennung von den übrigen fremdartigen Stoffen verdunstet werde. Diese letztere wird mit gehöriger Menge Schwefelsäure durch die Destillation zerlegt, und die vielleicht unter Entwicklung von Dämpfen übergegangne Säure ihrer Natur nach bestimmt, namentlich als Salzsäure erkannt, wenn:

- 1) die bekannten Reactionen auf Silbersalze unter Lösung des Niederschlages im Ammoniak erfolgt. —
- 2) sie mit dem Manganoxid erhitzt, die eigenthümlichen Dämpfe der Chlorine ausstößt. — So auch in ihren Verbindungen, wenn Schwefelsäure hinzukam.

Unter allen Verhältnissen, selbst im neutralisirten Zustande, wird man sich bald von den Eigenschaften dieser Säure zu überzeugen im Stande seyn. —

§. 42.

Chlor, sowohl in Gasgestalt als auch in tropfbarer Form, verdient einer besonderen Berücksichtigung. Die zerstörenden Wirkungen, namentlich der Ersteren, sind hinlänglich bekannt.

Die Versuche, welche ich unternahm, betreffen besonders die liquide concentrirte Chlorine. Sie weicht darin von allen übrigen Säuren ab, daß sie die regelmäßigen Absude der Körper,

nach einiger Einwirkung fast entfärbt, und ähnliche Reaction auch auf manche thierische ausübt, die im Ueberschuß des Chlors auch wohl gelblich gefärbt werden. —

Galle, Eiweiß, Eigelb werden durch das wiederholte Einströmen des Gases, ebenfalls in einen coagulirten, entfärbten Zustand versetzt.

Bei Gelegenheit einer Wiederholung der Engelhardt'schen Versuche über das Vorhandenseyn des Eisens im Blute, welche, beiläufig gesagt, zu meiner Zufriedenheit ausfielen, bemerkte ich auch die ungeweine verdickende und coagulirende Eigenschaft, welche das Gas auf Blut ausübt, und wobei die rothe Farbe anfangs in eine schwärzliche, sodann nach und nach schwarzgraue, verwandelt wird, wobei gleichsam zuletzt die Masse trocken wird, wenn nicht ein Zusatz von Wasser erfolgt. —

Es ist bekannt, daß unter dem Zutritte der atmosphärischen Luft und der Feuchtigkeiten, nach einiger Zeit der eigenthümliche Geruch des Chlors verschwindet, und in der liquiden Masse Antheile von Salzsäure gebildet erscheinen, daher man bei Untersuchungen den Weg einzuschlagen hat, wie er bei jener angegeben ward.

Nachstehendes Beispiel möge dazu dienen, das eben Gesagte zu bestätigen. Ein junger Mann in meinen Geschäften, unternahm die Darstellung des bekannten Bleichpulvers, und fand sich nach muthmaßlich beendigter Operation, bei Untersuchung des Inhaltes der Retorte, durch die Respirationsorgane, vermittelst eines Stroms Chloringas, dermaßen vergiftet, daß er beinahe zu Boden geworfen, und von einem heftigen Husten heimgesucht ward, mit einem gelinden Blutauswurfe begleitet. — Ich ließ demselben eine beträchtliche Menge Milch zu sich nehmen, und späterhin wurde das Aufriechen auf Ammoniakgas empfohlen. — Es stellte sich ein Erbrechen ein,

fremd-
stellrecht
Erschei-
silbers
Sitz-
altenen
, hat
ist des
rocknen
artigen
höriger
nd die
Säure
kannt,
Lösung
nlichen
ihren
stande,
re zu
Form,
renden
kannt.
onders
allen
körper,

dessen Auswurf mit einer Masse geronnener Milch und Ueberbleibsel genossener Nahrung begleitet war. — Schon nach mehreren Stunden zeigte die anfangs nach Chlor riechende Substanz, Geruchlosigkeit, und mit Wasser ausgekühlt, mittelst eines Filters getrennt, war bei näherer chemischen Prüfung die Gegenwart der freien Chlornwasserstoffsäure unverkennbar. — Auch ich selbst habe die Erfahrung gemacht, daß bei Einathmung jenes schädlichen Gases nach einiger Zeit der Speichel Lacmuspapier röthet und nicht entfärbt. — ¹⁾

Die Eigenschaften der Chlorine sind übrigens unverkennbar, wenn man dieselben im elementaren Zustande besitzt. Hierher gehört unter andern die entfärbende, der Geruch, so wie auch die Entzündung einiger Metalle, namentlich des Antimons, Zinnober's ac. in der gasförmigen Substanz. Durch das Löhrohr sind die Chlorverbindungen zu entdecken, und zwar nach Berzelius, indem man eine kleine Menge davon zu einer Perle setzt, die aus Kupferoxid und Phosphorsäure geblasen ist. Man leitet die Flamme darauf und diese erscheint blau.

§. 43.

Die Phosphorsäure, selten wohl im Vergiftungsfalle vorkommend, übt auf die genannten Stoffe ähnliche Wirkungen wie Salzsäure aus.

Die Ausmittelung derselben in der ausgebrochenen oder vorgefundenen Substanz geschieht auf ähnliche Weise, wie früher gezeigt worden, nur daß, wenn freie Säure vorhanden war, die filtrirte Flüssigkeit eingedunstet, und im mit Natron neutralisir-

¹⁾ So auch fand ich verschiedentlich, daß ein eingeschlossener Raum, mit der bekannten Morveau's Räucherung angefüllt, durch Schütteln mit reinem Wasser ac. bald auch Silberfalz freie Chlornwasserstoffsäure wahrnehmen ließ. —

ten Zustände, sobald einer Prüfung unterworfen wird. Die Gegenwart dieser Säure wird vornehmlich:

- 1) durch den gelben phosphorsauren Niederschlag, mittelst salpetersauren Silbers, bei noch 20,000facher Verdünnung herbeigeführt, entdeckt. — Der Niederschlag ist in Salpetersäure lösbar, so auch in Ammoniak.
- 2) Ebenso durch die Reactionen des Chloreisens. — Desgleichen lösbar.
- 3) Durch salpetersaures Blei, bei noch 20,000facher Verdünnung entsteht eine weißliche Trübung. — Desgleichen lösbar in Salpetersäure.
- 4) Zeigt sich die Identität dieser Säure noch dadurch an, daß sie als solche im reinen freien Zustande unter Mitwirkung der erhöhten Temperatur, für sich mehr feuerbeständigere Eigenschaften äußert, als andere Säuren. — Uebrigens ist die reine Säure, in Plattingefäßen zubereitet, und darin der erhöhten Temperatur ausgesetzt, flüchtig. — Im frisch geschmolzenen Zustande fällt sie Eiweiß. —
- 5) Die mehr sichere Entdeckung der Phosphorsäure beruht auf die Anwendung des Löthrohrs.

Nach Fuchs wird das phosphorsaure Salz mit Schwefelsäure befeuchtet, zwischen einer Zange mit Platinspißen in die innere Flamme des Löthrohrs gebracht, und hierdurch der äußern Flamme eine grünliche Farbe mitgetheilt werden ¹⁾. Diese Eigenschaften besitzt auch die Borsäure ²⁾.

Nach Berzelius schmilzt man phosphorsaure Salze mit Borsäure auf Kohle vor dem Löthrohre zusammen, und schiebt

1) Schweiggers Journal. Bd. XXIV. S. 150.

2) Rose a. a. D. S. 72.

nach dem Aufblähen ein Stückchen feinen Klaviersaitendraht in die Kugel, so daß er an beiden Seiten heraustritt; nun erhitzt man stark mit der innern Flamme. Kunstgerecht die Perle auf dem Amboß mit einem Hammerschlag zersükkelt, wird sich gebildetes Phosphoreisen zeigen, charakteristisch durch seine Sprödigkeit.

Nach Rose (a. a. D.) ist eigentlich kein Versuch für die Gegenwart dieser Säure entscheidend, und man muß sie hauptsächlich auf negativem Wege erkennen, das heißt, die Abwesenheit der andern Säuren bekunden.

Uebrigens deute ich hinsichtlich des genauern Verhaltens auf metallische Körper auf den ersten Band dieses Werkes selbst hin; so z. E. Silbersalze, Eisensalze etc.

§. 44.

Die Flußspathsäure (Fluor) äußert im Allgemeinen zwar heftige, aber ähnliche Eigenschaften auf die genannten Pflanzen- und thierischen Stoffe, wie die Phosphorsäure.

Bei ihrer Auffindung hat man vorzugsweise den Umstand zu berücksichtigen, daß sie im vorher neutralisirten Verhältnisse zur Trockniß abgedunstet, und nun die Masse im Platintiegel mit Schwefelsäure unter Zutritt der Wärme zersezt wird, wobei sich unverkennbar Fluor entwickelt, welches die bekannten ägenden Eigenschaften auf mit Wachs theilweise belegten Glastafeln andeutet, so daß die durch jenes Gas zu ägenden Stellen vom Wachs entblößt seyn müssen. Uebrigens werden bei der Destillation im kleinern Glasapparate die sich entwickelnden Dämpfe durch Angreifen des Glases, durch ihren Geruch u. s. w. sehr bald kenntlich machen. Eine Vergiftung mit derselben möchte unter die Seltenheiten zu zählen seyn. Dann wirkt sie ebenfalls auf die thierischen Stoffe, desorganisirend und zersressend.

S. 45.

Die Klee säure verdient noch eine besondere Berücksichtigung. Ihre, für den thierischen Organismus schädlichen Eigenschaften, sind erst neuerdings wiederum anerkannt. — Die concentrirten Lösungen derselben verhalten sich auf die mehr genannten thierischen Stoffe, ähnlich wie die Säuren im Allgemeinen.

Ich hatte Gelegenheit die ausgebrochene Substanz eines 11jährigen Mädchens, welches saures, Klee saures Kali verschluckt hatte, zu untersuchen, und fand, außer verschiedenen Nahrungsstoffen, noch eine beträchtliche Menge gelb-grünlicher Flocken, die ich für zersetzte Gallensubstanz bei näherer Untersuchung anerkannte.

Diese Letzteren suchte ich sorgfältig zu trennen, mit Wasser auszuspülen, und nun einer weiteren Prüfung dadurch zu unterwerfen, daß sie mit reinem flüssigen Kali, im Ueberschusse zugefetzt, gelöst wurden. — Schon von der Art der genossenen Substanz in Kenntniß gesetzt, wurde die flüssige Materie auch sogleich auf die Gegenwart der gebundenen Säure geprüft, nachdem das überschüssige Alkali mit weniger Essigsäure neutralisirt worden.

- 1) Vernehmlich wurde die gebundene Klee säure durch den Niederschlag mit Kalksalz, so auch Kalkwasser, angedeutet. — Bekanntlich geschieht die Erzeugung des klee sauren Kalkes zur sichtbarlichen Wahrnehmung, momentan auch bei fast 10,000facher Verdünnung der Klee säure; im weit größern Verhältnisse der Verdünnung erst nach mehreren Stunden. Der so erhaltene Niederschlag liefert gegläht, kohlensauren Kalk.
- 2) Durch die Niederschläge mit Blei- und andern metallischen Salzen. — So z. B. wird das salpetersaure Blei

auch bei einer 40,000fachen Verdünnung fast momentan angedeutet; bei höherer, nach längerer Zeit. — Ebenso, jedoch durch geringere Reaction, wird Quecksilberoxidul- und Silberoxidulsalz dadurch angedeutet.

Die von den obengedachten Nahrungssubstanzen abfiltrirten Flüssigkeiten, so wie das Ausflüßwasser, deuteten gleichermaßen sichtbarlich auf die Gegenwart der Keesäure hin, die durch Kohle mehr entfärbt in ihrem gelösten Zustande sogleich mit Kalkwasser zur oxalsauren Verbindung gefällt wird. — Der Reaction stehen übrigens auch die mehrerwähnten Pflanzen: *ab subs* nicht im Wege, nur daß bei einigen der Keesaure Kalkniederschlag vielleicht gelblicher gefärbt seyn dürfte.

Daß man bei gerichtlichen Untersuchungen, besonders hier, das Gallensystem zu berücksichtigen hat, stimmt mit den Erfahrungen der Aerzte überein. Somit wird also die Wirkung der Keesäure eine rein-chemische zu nennen seyn.

Vielleicht dürfte *Oxalis acetosella* L., in Uebermaß genossen, schädliche Wirkungen herbeiführen können. — Der ausgepreßte Saft dieser Pflanze bewirkt mit Kalkwasser sehr bald Erübungen, unter Erzeugung gelblicher Niederschläge.

Die im Obigen verhandelten Säuren sind als solche zu bezeichnen, mit welchen vielleicht im gewöhnlichen Leben Vergiftungen vorkommen dürften. — Obgleich einige andere Säuren des Pflanzenreichs, wohin Citronen- und Weinstein-Säuren zu zählen sind, schädliche Wirkungen äußern, so finden wir die Verhandlungen dennoch außer unserem Bereiche. Arsenikssäure u. s. w. ist bereits im ersten Bande bedacht worden.

Eine besondere Berücksichtigung verdient jedoch die meistens nur in Händen der Chemiker oder Pharmaceuten sich befindende Blausäure und ihre verwandten Stoffe.

§. 46.

Die Blausäure ist ein Gegenstand sehr wichtiger und dabei interessanter Untersuchungen. Obgleich, der Tendenz dieses Bandes zufolge, wir nur hauptsächlich die Art und Weise ihrer Ausmittelung berühren müßten, so kann ich dennoch auch nicht umhin, die außer diesem Bereiche liegenden wichtigeren Thatsachen, ihrer Geschichte zugehörig, zu berühren. — Die literarischen Berichte darüber sind zahlreich, insofern es die Bereitungsart anbelangt. — Eine sehr schätzenswerthe Abhandlung haben wir Brandes ¹⁾ zu verdanken, welcher in derselben die meisten und wichtigsten Beobachtungen zc. zusammengestellt hat.

Uebrigens ist es bei Untersuchungen allerdings von Interesse, sich eine Uebersicht der Bereitungsarten eigen zu machen, um wenigstens, wenn es möglich war, den Grad der Stärke einer vorgefundenen Blausäure zu bestimmen ²⁾.

1) Archiv des Apothekervereins. 2r Bd. 18 Hft. u. dergl.

2) Man findet hierüber noch manches, außer in der von Brandes vollführten Arbeit, in:

Buchners Repertorium . . .	Bd. 11. Hft. 1.	Trautwein.
Dasselbe 11. —	1. Buchner.
Dasselbe 12. —	1. Schrader.
Dasselbe 5. —	5. Schrader.
Dasselbe 5. —	5. Krüger.
Dasselbe 5. —	5. Trautwein.
Trömmersdorff's Journal . . .	5. St. 2.	Göbel.
Berl. Jahrbuch 7. —	5. Schrader.
Schweigger's Journal 1. Hft. 1.	Giese.
Dasselbe 5. —	5. Grischow.
Hufeland's Journal 1820	Schubarth.
Harles Jahrbücher 3. St. 2.	Keller.

Dann als ältere Abhandlungen:

Opuscula chemica etc. . . Vol. 2. . . Scheele.

nian
o, je-
und
iten
afen
durch
mit
Der
enz
säure
hier,
fah-
der
ges
aus-
bald
zu
rgif-
aren
zu
Ber-
e u.
sens
ende

§. 47.

Die von mir ausgeführten Untersuchungen habe ich mit einer, nach der Brandes-Schraderschen Methode dargestellten Blausäure, unternommen, indem mir dieselbe mehr ein sicheres Verhältniß lieferte; übrigens ist bei der Ausmittlungsmethode ein gerade nicht zu abweichendes Verhältniß keiner besonderen Veränderung unterworfen.

Die Blausäure ist eine Substanz, die bei längerer Einwirkung auf manche organische Körper gleichsam modificirt wird, und desfalls oftmals nicht mehr auszumitteln ist, wenn der Körper erst nach Verlauf einiger Zeit der Section unterworfen wird. — Ihren Einfluß auf verschiedene Substanzen will ich namentlich in Nachfolgendem bemerken, jedoch zuvor noch erinnern, daß die Ausmittlung derselben, nach der von Brandes und Aschoff¹⁾ neuerdings wiederum beschriebenen Methode, befolgt wurde.

Diese besteht nämlich darin, die Blausäure haltige Flüssigkeit mit Kali zu übersättigen, und sodann mit Chloreisensäure im Uebermaße zu versehen, wobei dem vorhandenen, im Wasser verbreiteten braunen Niederschlage, nach und nach tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt wird, bis derselbe (als Eisenoxid) gelöst erscheint, und nun eine bläuliche Flüssigkeit zurückbleibt (bei stärkerem Verhältnisse der giftigen Sub-

Beiträge zur Geschichte etc. 1809. . . . Jttner.

Annales de chimie. Août 1815. . . . Gay-Lussac.

Dann ferner die Arbeiten Bauquelin's, von Buchholz, Rochiquet u. s. w., die wir meistens noch in historischer Beziehung erwähnen wollen. Ich möchte der Brandes-Schraderschen Methode (S. Archiv B. 2. Hft. 1.) den Vorzug verleihen. —

1) S. Archiv des Vereins. Bd. 12. Hft. 1. S. 82.

flanz eine dunklere blaue) welche, nach einigen Stunden Ruhe, mehr an Intensität zunimmt, und sodann einen flockigten Niederschlag von Berlinerblau absondert. — Ueber andere Methoden weiter unten.

§. 48.

Wein, Theeinfusum, die mehrgedachten Pflanzenabsude, Kaffeedekokt, Ösmazome, Galle, Eiweiß, Eigelb, Milch u. s. w., wurden, hinsichtlich ihrer Einwirkung auf Blausäure, erforscht, und zwar Anfangs in einem sehr verdünnten Zustande der Letzteren, da dieselben, in einer größeren Menge angewandt, bei ihrer unmittelbaren Einwirkung auf einige der genannten Stoffe, wie bei dem Eiweiße, Milch, Eigelb, ein momentanes Gerinnen veranlaßt, und hier zur größeren Sicherheit die von Laffaigne (weiter unten) angegebene Methode, zuerst zur Destillation zu schreiten, ausgeführt werden mußte. —

a. Einige Tropfen Blausäure (nach Brandes'scher und Ittner) wurden zu 2 Unzen mäßig bereiteten Theeaufgusses gesetzt. — Es zeigte sich hier den Augenblick, und selbst nach längerem Stehen, noch keine Veränderung, Nachdem jedoch die Flüssigkeit mit wenig prädominirendem Natrium versetzt, und demnächst das Eisensalz hinzugesetzt wurde, erfolgte sogleich eine schwärzliche Trübung mit sich ablagerndem Niederschlag, wobei hinzugesetzte Schwefelsäure keine Aufhellung desselben veranlaßte und überhaupt die ganze Masse, ein schwärzlich-dunkles Ansehen behielt. —

b. Der Absud von ungebranntem Kaffee, mit weniger Blausäure versetzt, (im obigen verdünnten Verhältnisse) und nach jener Methode behandelt, ließ sehr bald durch den Zusatz der Schwefelsäure eine bläuliche Färbung

mit
arge-
ein
ingß-
be-

gerer
ficirt
vonn
nter-
nzen
uvor
von
enen

stg-
nd-
im
fen-
selbe
flüß-
Sub-

fa c.
olz,
scher
es,
den

befunden, welche mit einem voluminösen (von Kaffee herbeigeführten) Niederschlage, begleitet war. —

- c. Die Pflanzenabsude von Petersilien, Knoblauch, Zwiebeln, gaben ähnliche Erscheinungen zu erkennen. Es war mehr oder weniger bei längerem Stehen der characterische blau gefärbte Niederschlag zu erkennen. —
- d. Rheinwein (weißer) erhielt eine schwärzliche, durch größeren Zusatz von Schwefelsäure mehr ins bläuliche sich neigende Färbung. —
- e. Eiweiß, in geringerer Menge und mit einigen Tropfen (3j des Ersteren und 4 Tropfen Blausäure in 3j Wasser) sehr verdünnter Blausäure versetzt, zeigte keine bemerkbare Einwirkung. Es wurde nun etwas prädominierend, Aetzalkali zugesetzt, und hierauf die Chloroformlösung, wobei sich ein voluminöser bräunlicher Niederschlag abschied, der bei der Lösung mit Schwefelsäure einige Flocken durch Zersetzung des Eiweißes trennte, die nach und nach intensiv blau gefärbt wurde, so wie auch die überstehende Flüssigkeit. — Wurde die wässrige Blausäure im unverdünnten Zustande unmittelbar zum Eiweiße gesetzt, so erfolgte ein Gerinnen des Letzteren unter weißen Flocken, die sich in beträchtlich zugesetzter Aetzalkalilösung nur theilweise und schwer zu lösen schienen, und nach der Methode zur Ermittlung der Blausäure behandelt, größere Flocken abschieden, die stets dunkelblauer gefärbt waren, als die Flüssigkeit selbst. —

Uebrigens ist zu bemerken, daß stets bei den genannten, wie auch nachfolgenden Versuchen, der eigenthümliche Geruch nach Blausäure vorherrschend war, selbst dann, wenn schon die Reaction aufhörte. —

- f. D s m a z o m e, Bouillon, fanden der Empfindlichkeit des
Rea:

Reagenzes nur in so weit entgegen, daß die Intensität der Färbung erst etwas später erschien als gewöhnlich. —

g. Galle und Picromel mit ansehnlicher Menge Blausäure für sich versetzt, bewirkten flockige Niederschläge. — Wird hier Aeskali im Ueberschusse zugesetzt, so lösen sich dieselben, und es erfolgt, wie bekannt, wiederum durch das Eisensalz ein brauner Niederschlag, wobei jedoch auch Schwefelsäure wiederum diesen Letzteren löst, aber von Neuem die Trennung des Gallenstoffes veranlaßt, der zuerst grünlich, sodann eben so wie die Flüssigkeit durch den Gehalt der Blausäure blau gefärbt wird, und über welchem sich weiterhin das Berlinerblau ablagert. —

h. Die Milch wird bei gelinder Wärme durch Blausäure coagulirt. Die sich über den abgeschiedenen Käsestoff aufhellende Flüssigkeit, deutet jedoch, nach bekannter Methode behandelt, durch die blaue Färbung ihren Gehalt an, und selbst nach einiger Zeit wird der flockigte Niederschlag mehr blau gefärbt werden. —

i. Eigelb liefert ähnliche Resultate, wie beim Eiweiße erwähnt wurde, jedoch ist nur die sich mehr ins Grüne neigende Farbe zu bemerken, sich erzeugend durch Vermischung des Berlinerblau's mit dem Eigelbe, wenn die Methode mit Kali, Eisensalze und Schwefelsäure befolgt war. Uebrigens muß zur Aufschließung des Anfangs mit Bleisäure coagulirten Eigelbes eine größere Quantität flüssiges Aeskali angewandt werden. Das Eigelb hat stets ein Bestreben, wiederum galaktinöse Massen zu erzeugen, namentlich nach längerer Berührung mit der Luft. —

§. 49.

So wie nun, wie bereits oben angedeutet wurde, nach ei-

Witting n. II. Bb.

ner augenblicklichen, und auch mehrstündlichen Vermengung der liquiden Blausäure mit den genannten fremdartigen Substanzen, stets bei einer 200fachen Verdünnung dieselbe durch den Geruch noch stark dominirend war, und diese Organe weit empfindlichere Reaction ausübten, als die chemische Ermittelungsprobe, so wünschte ich zu erforschen, ob auch durch längere Einwirkung bei vielleicht statt findender chemischer Zersetzung, einem höheren Verhältnisse der Verdauung, Seitens der Blausäure, diese Letztere nach der von Lassaigne angegebenen Methode aufgefunden werden könne.

Zu diesem Zwecke vermengte ich dieselbe ungefähr zu 6 Tropfen mit 8 Unzen Flüssigkeiten, welche mehr oder weniger thierische und vegetabilische Stoffe enthielten, in einzelnen Phio- len, und ließ bei mittlerer Temperatur für sich die Einwirkungen von statten gehen. Nach Verlauf von 48 Stunden untersuchte ich den Inhalt der Gefäße, und fand:

1) Daß die Flüssigkeiten von einer leicht ins Säuerliche übergehenden Beschaffenheit, wohin mehl- und milchartige namentlich zu zählen sind, schon freie Säure erzeugt, und den specifischen Geruch nach Blausäure fast ganz eingebüßt hatten. —

2) Wurde diese Flüssigkeit bei stärkerer Verkittung im Glasapparate, unter Zusatz einer halben Unze Alkohols, einer gelinden Destillation, bis $\frac{1}{2}$ Theil der sämtlichen Masse übergegangen war, unterworfen, so, daß während der Prozedur der Kolben stets abgekühlt wurde, und nun weiter das Destillat, nach bekannter Behandlung mit Kali, Eisensalz und Schwefelsäure (auch Salzsäure) erforscht, so wurde die Gegenwart der Blausäure nur spurweise angedeutet. — Auch hier war der Geruch schon meist verschwunden. —

2) War Fleischbrühe die einhüllende Substanz, so auch mucilagindse und bligte Mittel, nebst der Blausäure mit dem Wasser, in oben angezeigtem Verhältnisse verbunden, so war der Geruch unter oftmaligem Zutritt der atmosphärischen Luft noch nach mehreren Tagen zu unterscheiden, und auch das Destillat deutete auf einen größeren Gehalt der giftigen Substanz hin. —

3) Leicht zersetzend auf Blausäure erschien mir das Eiweiß, nämlich durch die Berührung während eines Zeitraums von mehreren Tagen. Ich habe durch den Weg der Destillation bei solchen Flüssigkeiten nur schon mehr bedeutendere Mengen derselben entdecken können. — Uebrigens muß bei der Destillation, um Verlust zu verhindern, vorsichtig Wärme angebracht werden, indem das Eiweiß sehr leicht ein Emporsteigen der Masse veranlaßt. —

4) Galle, im mäßigen Verhältnisse hinzugesetzt, zeigte ähnliche Resultate, wie bei 2) angeführt worden sind.

5) Blut wird durch Blausäure coagulirt und läßt nach oftmaligem Auswaschen mit reinem Wasser den größten Theil der Säure im freien Zustande. — Diese Flüssigkeit kann ebenfalls unter Zusatz von wenigem Alkohol, der Destillation unterworfen, nach ihrem Blausäuregehalte auf bekanntem Wege erforscht werden, jedoch muß genugsam Wasser und nur wenig Wärme vorhanden seyn, damit vielleicht noch hin und wieder beigemengtes coagulirtes, oder gelöstes Blut keine Zersetzung erleiden kann. — Wir werden auf diesen Gegenstand noch bei der Vergiftung specieller zurückkommen. —

Bei allen diesen Experimenten, zur Ausmittelung der Blausäure, ist es aber unumgänglich nothwendig, daß die Reaction nach gehöriger Zeit abgewartet werde.

§. 50.

Bei Untersuchungen des Inhaltes des Magens u. s. w., ist es daher besonders zu empfehlen, daß nach der vorhin erörterten Methode, die möglichst von den Speisen und andern Substanzen getrennten Flüssigkeiten stets einer Destillation bis zum gewissen Grade unterworfen werden. Uebrigens, so bald als möglich, um die flüchtige Säure zu erhalten, ehe die organischen Theile in Verwesung übergehen. Zu empfehlen ist auch die von Uch off und Brandes (Siehe obige Abhandlung) citirte Methode über die möglichste Concentration der blausäurehaltigen Verbindung, da ebenfalls Staberoh fand¹⁾, daß eine zu verdünnte (hier ersuche ich den betreffenden Zusatz auf einer Beilage zu bemerken) Flüssigkeit nicht immer den Gehalt an Blausäure zu erkennen giebt. — Diese besteht nach Brandes darin, zuerst durch Destillation, wie oben erörtert worden, die Blausäure in der Vorlage zu erhalten, und nun zur Concentration mit Aetzalkali zu behandeln, und demnächst von Neuem bis auf $\frac{1}{2}$ abzubestilliren, und den Rückstand in der Retorte nach bekannten Principien auf Blausäure, mittelst salzsaurer Eisenoxidlösung, so wie Schwefelsäure, zu prüfen²⁾.

Da bei gerichtlichen Untersuchungen meistens nur in der Art mit verdünnten blausäurehaltigen Flüssigkeiten experimentirt wird, indem stets ein Antheil von Blausäure, entweder durch Verdunstung, oder durch den Gährungsproceß entweicht, so möchte in den meisten Fällen die oben citirte Methode in

1) Archiv für medic. Erfahrung von Horn, Rasse, Henke, Jahrgang 1825, Juli — August.

2) Weiter unten siehe über die Anwendung des Eisenoxidul — Oxidsalzes etc.

Vorschlag zu bringen seyn, da, wie ich auch oben erörterte, in manchen Fällen bei Vermengung mit thierischen Substanzen Verluste herbeigeführt werden können. —

Gewiß wird die Ausmittelung stets problematischer, wenn der Körper bereits Spuren der Verwesung zeigt. —

§. 51.

Sind diese Lehteren vorhanden, so ist auch theilweise die Bildung des Ammoniak vorauszusetzen, und dieses flüchtige Alkali ist allerdings, wie ich fand, wenn es Gelegenheit hat sich mit Blausäure zu verbinden, der Entdeckung derselben hinderlich, und gasförmig, besonders im Ueberschuß zugesetzt, scheint es selbst gleichsam eine Zerstörung dieser herbeizuführen. Daher auch wohl die kräftige Wirkung desselben bei Vergiftungen mit jener Säure. — Ich habe übrigens in verschiedenen Verhältnissen Blausäure mit Ammoniak vermischt, sowohl vor als nach der Destillation, und nach bekannten Principien die Ausmittelung des Destillates unternommen, jedoch stets war ich von dem Umstande überzeugt, daß das Aekkali dieserhalb vorherrschende Eigenschaften besitze, und sich mit diesem Lehteren noch geringere Mengen der Blausäure auffinden ließen.

Ich habe, was noch als wichtiger Beitrag dienen mag, ebenfalls das schwefelsaure Eisenoxidul wirksam gefunden, namentlich, wenn dasselbe mit weniger Eisenoxidlösung versetzt wurde. Die besondere Wirksamkeit dieser Verbindung ward mir augenscheinlich bei der Prüfung verschiedener blausäurehaltigen Wasser, und zwar hier in einem bedeutend höheren Grade, als das Chloreisen wirkte. — Es wurden mehrere derselben, als Aqua laurocerari, Amygdalarum amarum etc., welche noch einige olartig-fettige Theile beigemengt enthielten, zuerst mit Aekkali übersättiget, und sodann schwefelsaures Eisenoxidul mit wenigen Tropfen salzsauren Eisenoxides hinzugesügt, wobei

ein schmutzig-grünllicher Niederschlag sich erzeugte. Sodann wurde nach und nach verdünnte Schwefelsäure hinzugesügt, und schon gleich beim ersten Zusaze blaue Streifen erzeugt, die bei größerer Menge der Säure schön lasurblau gefärbt erschienen und sich als Berlinerblau ablagerten. Einige Drachmen des Destillates lieferten sehr bemerkbare Resultate, wenn sie auch schon gleich mit der 6fachen Menge Wassers verdünnt wurden.

Diese Reaction wurde auch beibehalten, als das blausäurehaltige Wasser vorher mit andern fremdartigen Substanzen, wie wir oben bei der Hydrocyan Säure erwähnten, einige Zeit verbunden geblieben war. Nur in jeder Beziehung war es schwierig, die Spuren derselben wiederum aufzufinden, wenn bereits der Proceß der Verwesung eingetreten war. Hierauf werde ich nachher nochmals zurückkommen.

Eine weit geringere Empfindlichkeit zeigte bei den blausäurehaltigen Wassern die oben erörterte Methode durch Anwendung des oxidirten Eisensalzes. — Während bei der andern noch bedeutende Niederschläge sich ablagerten, wurden hier nur bläuliche Farbennüancen erzeugt, die freilich durch längere Ruhe nach und nach, wiewohl einen weniger voluminösen Niederschlag abschieden. Es scheint, als wenn hier noch eine besondere Wirkung Seitens des Oxidulsalzes statt finde. Uebrigens schadet es der Reaction nicht, wenn vielleicht vom Aetkali oder der Eisenverbindung etwas prädominirend hinzugesetzt wäre, indem doch anfangs schon blausaures Eisen erzeugt wird, und die später hinzugesetzte Schwefelsäure sowohl das Kali, als auch Eisenoxid vollkommen neutralisirt, unwirksam macht, und die Abscheidung des blausauren Niederschlages befördert.

§. 52.

Um noch einmal auf den Punct der Verwesung zurückzukommen, wollen wir auch der Versuche von N Brandt in

Ham
hier :

Ampf
wohl
Versu
rien
Theil
werde
der
der
Stant

gen m
unterl

1)

Hamburg erwähnen¹⁾, die ich ebenfalls wiederholte. Es heißt hier:

„Die Beobachtung, daß durch Blausäure vergiftete Körper sehr schnell in Fäulniß übergehen, habe ich ebenfalls bei einer *Coluber natrix* und *Lacerta silvestris* gemacht. Es zeigte sich hierbei, daß das Gift auf die mit rothem kalten Blut versehenen Thiere nicht so energisch wirke, wie bei warmblutigen. Ich gab der Schlange z. B. 60 Tropfen guter und frisch bereiteter *Fittner'scher* Blausäure, ehe sie vollkommen starb. Nach acht Stunden schon trat die Fäulniß ein, obschon ich die getödteten Thiere in einen Cylinder gesetzt hatte, welcher Weingeist von 40 pCt. Gehalt enthielt.“ So weit nach Brandt. —

Wir wurden ähnliche Resultate zu Theil, als ich einige Amphibien mit jenem Gifte hinopfere, und ich möchte daher wohl die Vermuthung fest stellen, daß bei den oben genannten Versuchen, nämlich der Verbindung mancher thierischen Materien mit der flüssigen Blausäure, diese Letztere zum größten Theil als Ursache des so raschen Verwesungsprocesses betrachtet werden kann, mithin auch bei der mutmaßlichen Mobilisation der Blausäure, der herbeigeführte Verlust die Schwierigkeiten der Entdeckung derselben vollkommen zu begünstigen im Stande ist.

§. 53.

Da in therapeutischer Beziehung auch bei den Vergiftungen mit Blausäure das Blut eine wichtige Rolle spielt, so unterließ ich nicht auch hier auf chemischem Wege Versuche mit

1) Brandes Archiv des Apothekervereins 2c. Bd. 12. Hft. 1.
Ferner auch: Jäger über Wirkungen der Blausäure 2c. in
Meckels Archiv. 1826. 2.

anzustellen. — Diese Substanz wird sehr bald, sowohl an der gasförmigen als liquiden Säure, mit schwärzlicher Nuance gefärbt, und nach Verlauf einiger Tage schien mir der Geruch schon verschwunden zu seyn.

Ich stellte unmittelbar nach der Vermengung mit liquider Hydrocyan Säure und dem Blute (einen Theil derselben zu 200 Theilen des Blutes im warmen flüssigen Zustande) mit der mehr dunklen und schwärzlich gewordenen Masse dahin Versuche an, daß ich dieselbe nach *Passaigne's* Methode mit Alkohol der Destillation unterwarf, und das Product derselben (weniger wie gewöhnlich überdestillirt, um die Zersetzung des thierischen Stoffes selbst zu verhüten) auf bekannte Weise, jedoch mit *Eisenoxidul* — *Oxid* — u. s. w. prüfte. Ich war noch vollkommen im Stande, die Spuren der Blausäure als vorhanden zu beweisen. — Uebrigens möchten Untersuchungen dieser Art nur dann zu berücksichtigen seyn, wenn entweder durch gasförmige oder liquide Blausäure bei unmittelbarer Berührung mit dem Blute eine Vergiftung entstehen sollte. — Hier ist aber auch besonders die erstere Form der Säure nur vorzugsweise wirksam. — Uebrigens sind bei *Obductionen* die Resultate dahin ausgefallen, daß, wenn nicht unmittelbare Vergiftung durch das Blut statt fand, oder die gasförmige Blausäure mit jenem in *Circulation* gesetzt wurde, sich keine Spuren im Blute vorfinden ließen, wenn auch gleich bei der Vergiftung durch die Verdauungsorgane die Venen von schwärzlichem, dicklichem Blute strotzten ¹⁾. Selbst wenn durch *Circulation* mit dem Blute der Tod erfolgte, möchte es dennoch wohl immer problematisch bleiben, da nur eine so geringe Menge der Blausäure nothwendig

1) Siehe auch neuerdings *Ashoff* in *Brandes Archiv* Hft. 1. Bd. 12.

war, die Gegenwart derselben sicher zu bekunden. Es ist außerdem eine Thatsache, daß dieser Stoff nach mehrstündiger Verbindung mit der Blausäure, gleichsam eine theilweise Absorbition des bittermandelähnlichen Geruches veranlaßt. —

§. 54.

Die Versuche, mit Hülfe der Kupferlösung die Gegenwart der Blausäure zu beweisen, rechne ich zu den secundären, da hier nie die Reaction erwartet werden kann, wie bei der Einwirkung des blausauren Eisenkalis auf Kupferlösungen. ¹⁾ Es muß immer ein gewisses Verhältniß von Eisenlösung der (salpetersauren) Kupferverbindung hinzugefügt werden, um die zu erwartende Empfindlichkeit der beiderseitigen Prüfungsmittel wirklich bestätigt zu sehen, und dieses erschwert schon den Gang der Untersuchung. Außerdem fand ich auch, daß die Hydrocyansäure, in Verbindung mancher fremdartigen Körper (wo das gelbste Eisensalz noch immer activ erscheint), mit den Kupfersalzen nicht die gewünschten bräunlichen Niederschläge herbeiführte. —

§. 55.

Denen von Schrader ²⁾ neuerdings unternommenen Versuchen, müssen wir noch eine besondere Berücksichtigung widmen. Sie führen uns auf einige interessante Beobachtungen, früherhin von Vogel angestellt, zurück, und reihen sich an manches Obengesagte mit Recht an. —

Vogel ³⁾ führt den Umstand an, daß man das ätherische

1) Vergleiche auch Dulk Ph. S. 150.

2) Beleuchtung einiger Fragen über die Blausäure in dem ätherischen Oele der bitteren Mandeln. Von Schrader, Berlin. Jahrb. 27. Jahrgang. 2. Abtheilung.

3) Schweigger's Journal. Bd. 2. S. 119.

bittere Mandelöl von aller Blausäure befreien könne, und daß dieses sodann noch schädliche Eigenschaften auf den thierischen Organismus auszuüben im Stande sey. —

Die Befreiung von der Blausäure wird folgendermaßen vorgenommen. Eine Drachme Del wird mit zwei Drachmen Nephelilauge mehrere Stunden lang geschüttelt, und dann aus einer kleinen Retorte destillirt. Das Del ging nebst dem Wasser der Kalilösung farblos und durchsichtig über und sank im Wasser zu Boden. Der Rückstand in der Retorte reagirte auf Blausäure. Das übergegangene Del nochmals mit Kalilauge behandelt, destillirt, und der Rückstand auf Blausäure geprüft, gab keine Spur derselben zu erkennen. Es war daher das Del frei von jener, und zeigte, mehreren Versuchen an Thieren zufolge, die tödtlichsten Wirkungen. —

Nach diesen von Vogel citirten Beobachtungen würde daher das ätherische Del nicht geradezu bloß dem Gehalte an Blausäure seine tödtlichen Eigenschaften verdanken, obgleich diese eine Vermehrung derselben zu bewerkstelligen vermag. —

§. 56.

Wir haben, wie oben erwähnt, die schätzenswerthe neuere Abhandlung von Schrader erhalten, von welcher wir einen Auszug zu liefern uns berechtigt fühlen, soweit es unserm Zwecke entspricht. Vogel, Robiquet, Bahlmann, Grischow, Stange haben beobachtet, wie das ätherische Del der bitteren Mandeln in der Berührung mit der atmosphärischen Luft, oder dessen Sauerstoffgehalt, crystallinische Benzoesäure zu erzeugen im Stande ist, und wie bei der Behandlung des ätherischen Oeles mit Kali, Baryt und Quecksilberoxid dennoch, wenn muthmaßlich die Blausäure abgeschieden seyn konnte, der wässrige Rückstand noch stets mehr oder minder mit dem eigenthümlichen Geruche imprägnirt war, obgleich der-

selbe auch bei der Behandlung mit Eisen kein Berlinerblau mehr erzeugte, also keine freie Blausäure andeutete. — Dieses rückständige Fluidum fand nun namentlich Vogel noch als giftig wirkend für den Organismus. —

§. 57.

Es wäre dies also ein für die Toxicologie sehr wichtiger Fall, angenommen, daß ein Antheil Blausäure versteckt bleiben konnte. Robiquet glaubt außerdem, daß ein schädlich wirkendes stickstoffhaltiges Princip des ätherischen Oeles zurückgehalten werden könne, eine Ansicht, die mehr außer dem Bereiche unserer Verhandlung liegt. —

Schrader's Versuche gehen dahin aus, daß die kräftigen Mittel, die man in Anwendung setzen müsse, um die gänzliche Entfernung der Blausäure zu veranlassen, verschiedenartig seyn könnten. —

So müsse zuerst das mit Wasser verbundene ätherische Del der bittern Mandeln genugsam mit Aetkali behandelt werden, und zwar wiederholt, wobei jedoch nie ein Verschwinden des eigenthümlichen Geruches statt findet.¹⁾ Es kommt ferner nach Schrader auch auf die Beschaffenheit des Eisensalzes beim nochmaligen Zusätze zur Trennung der Blausäure an; auch hier ist der Umstand, mit welchem ich abermals übereinstimme. — Der Verfasser schlägt vor, salzsaures Eisenoxidul anzuwenden, welches in Berührung mit der Luft schon gelblich geworden war, also die Verbindung des Eisenoxid-Oxiduls. — Ein ähnliches Verhältniß wie schwefelsaures Eisenoxidul, bereits theilweise gelbes Oxid ablagernd. —

Bei der Behandlung einer künstlichen Blausäure, hat man

1) Eine Beobachtung, die auch sich mir wiederholt bestätigt hat, trotz des so prädominirenden Zusazes vom Aetkali. —

nach Schrader schon bei der ersten Prozedur dieselbe weggenommen, und bei den blausäurehaltigen Oelen oder Wassern, werden sich höchstens bei der dritten kaum Spuren der Hydrocyansäure dadurch vorfinden (obgleich jedoch immer noch ein unverkennbarer eigenthümlicher Geruch prädominirend bleibt), daß keine Berlinerblau-Bildung mehr statt fand. —

§. 58.

Als ein zweites Mittel, die Blausäure (jedoch auch ohne vollkommene Geruchlosigkeit der rückbleibenden Flüssigkeit) aufzunehmen, schlägt Schrader das rothe Quecksilberoxid vor, welches unmittelbar der Flüssigkeit zugelegt wird. — Er sagt davon, es könne bei gehöriger Umsicht mittelst desselben ebenfalls die Blausäure so weit weggeschafft werden, daß die rückständige Flüssigkeit kein Berlinerblau mehr erzeuge. Zu sechs Unzen des nach der Pharmacopoea borussica bereiteten bittern Mandelwassers hatte Schrader einhundert Gran Orid, selbst nach kalter Behandlung und guter Umschüttelung während zweier Tage nöthig, um die zu trennende Blausäure wegzuschaffen. —

§. 59.

Als ein drittes Mittel betrachtet der Verfasser die salpetersäure Silberlösung, welche jedoch den vorhin genannten, seiner Versicherung zufolge, nachsteht. — Besonders wenig entsprechend waren die Untersuchungen bei den blausäurehaltigen Wassern, indem bei mehrmaliger Behandlung mit jenem Silbersalze, dennoch in der rückständigen Flüssigkeit noch Hydrocyansäure zurückbleibt, welche, abdestillirt und mit Eisen behandelt, noch reichliche Quantitäten von Berlinerblau erzeugte. Das Silber hatte daher nicht alle Blausäure aufgenommen. —

§. 60.

Schrader ist der Meinung, daß, da die Anwendung der

oben genannten drei Mittel schon eine gewisse Stufe, hinsichtlich der Empfindlichkeit der Prüfungsmittel liefert, auch wohl noch ein Reagens entdeckt werden könnte, welches im Stande sey, die Hydrocyan Säure selbst vollkommener aufzunehmen, als das Eisen auf die besonders vegetabilisch blausäuren Flüssigkeiten ausübt. Es läßt sich nach ihm, da der Geruch noch immer vorhanden bleibt, entweder das blausaure Del von einem Theile der Blausäure oder eines dieser bildenden Bestandtheile gar nicht trennen, oder es muß noch ein solches Trennungsmittel aufgefunden werden. —

Das Wasser und ätherische Del, noch nach Blausäure riechend, jedoch so der Behandlung unterworfen, daß die Berlinerblauerzeugung nicht mehr statt fand, wurde hinsichtlich seiner schädlichen Eigenschaften auf den Organismus erprobt, und hier bei weitem nicht der Erfolg, wie bei der reinen Blausäure, wahrgenommen. Dieses könnte zu dem Schlusse Veranlassung geben, daß die rückbleibende verdünnte Blausäure entweder eine gewisse Modification erlitten haben kann, oder auch so fest mit dem Dole verbunden seyn mag; daß kein Chemisches (bekanntes) Agens im Stande ist, eine Befreiung derselben zu veranlassen.

S. 61. des nachstehenden

Schließlich liefert der verewigte Verfasser noch eine Uebersicht, in Vergleich reiner Blausäure und vegetabilischer blausäurehaltiger Destillate. Er bereitete eine Blausäure nach St t n e r s Vorschrift, und wählte statt der Schwefelsäure die Phosphorsäure, indem eine Unze fein zerriebenen blausäuren Eisenkalis mit 2 Unzen Phosphorsäure von 1,130 sp. G. genau vermischt, und sorgfältig (mit bekannter Vorsicht) destillirt wurde, bis der Rückstand nur noch feucht ist. Das Destillat wird dann abgenommen und gewogen, und so viel Alkohol hin-

zugefetzt, daß 6 Unzen als Totalgewicht übrig bleiben. Bei 14° R. besaß diese Säure ein sp. G. = 0,915. —

Dann wurde zu den Gegenversuchen ein Bittermandelwasser so bereitet, daß 24 Unzen möglichst fein geriebene und durch ein Sieb geschlagene bittere Mandeln mit 4 Unzen Weingeist von 0,840 sp. G. und 120 Unzen Wasser sorgfältig zur Emulsion angerieben, in eine gut verschlossene Flasche gethan, eine Nacht hingestellt, und 24 Unzen Flüssigkeit abdestillirt wurden.

Diese Flüssigkeiten verhielten sich folgendermaßen:

- 1) Hundert Gran der Blausäure gaben, mit Eisen behandelt, 4 Gran Berlinerblau. —
- 2) Eine ähnliche Menge zersetzte 8 Gran rothes Quecksilberoxid. —
- 3) Eine ähnliche Menge lieferte mit der Silberauflösung 8 Gran Silberniederschlag. —
- 4) 6 Unzen Bittermandelwasser gaben mit Eisen behandelt, 10 Gran Berlinerblau. —
- 5) Eine ähnliche Menge zerlegte 20 Gran Quecksilberoxid. —
- 6) Eine ähnliche Menge lieferte mit der Silberlösung nur 3 Gran Silbercyan; woraus also nochmals die geringere Reaction des Silbersalzes bei dem Destillate zu ersehen ist. —

Diese letzteren Beobachtungen mögen hauptsächlich bei gerichtlichen Untersuchungen dazu dienen, ein gewisses Verhältniß der Verbindung anzugeben, besonders wenn es auf die quantitative (zwar stets schwerer zu ermittelnde) Menge der Blausäure ankommt. —

Schließlich ersuche ich nochmals, die größere Wirkung des Eisenoxidul-Druidsalzes wohl zu berücksichtigen. —

Bei

S. 62.

Die blausauren Salze möchten wohl selten als Gegenstände der Vergiftungen vorkommen, da sie in dem gebundenen Zustande der Blausäure mit bedeutend geringeren giftigen Eigenschaften begabt sind. Vielleicht könnten sie dann auch bei geringern Gaben schädlich wirken, wenn irgend eine Säure vorhanden wäre, die im Stande ist, eine Zersetzung des Salzes zu veranlassen, in welchen Fällen man jedesmal die Vorsicht zu beobachten hat, wie wir sie bei der Blausäure erwähnten. Das blausaure Quecksilber würde noch das am heftigsten wirkende seyn, da das Oxid schon an und für sich corrosive Eigenschaften zeigt. Im Falle einer Zersetzung dieses Letzteren hat man nun wohl den Punkt, die Auffindung des Quecksilbers (1. Band) so wie der Blausäure, zu berücksichtigen. —

S. 63.

Als Nachtrag zur Vergiftung mit Blausäure möchte ich auch noch die Beobachtungen des Herrn Lassaigne namhaft machen¹⁾. Es wurden hier vorzüglich folgende Fragen aufgestellt:

- 1) Ist es möglich, die Blausäure lange nach dem Tode in damit vergifteten und wieder ausgegrabenen Thieren zu entdecken? —
- 2) Lassen sich die organischen Extracte nach Art der Mineralgifte in denen in Fäulniß übergegangenen Eingeweiden ausgegrabener Thiere wiederfinden? oder: bleibt darin eine Spur zurück, welche für ihr Daseyn zeugen könnte?

Wir können die Beantwortung dieser wichtigen Fragen als eine Fortsetzung der früheren Versuche von Lassaigne betrachten²⁾.

1) Journal de Chimie medicale 1826. December.

2) Annales de Chimie. XXII. 200 etc.

Es wurden zu diesem Ende die gewöhnlichen Hausthiere, als Hunde und Katzen, durch Blausäure gelbdtet, sodann die Leichen 24 Stunden hindurch aufbewahrt und nun an feuchten Orten der Erde vergraben. — Mehrere Wochen nach dem Tode, bei nicht zu weit vorgeschrittener Fäulniß, wurden die Körper ausgegraben und hierbei der Magen wie auch die nächsten Theile des Eingeweidess den Versuchen unterworfen. Sie wurden zerkleinert und in einem Destillationsapparate mit Glashelm, unter Zutritt des Wassers, der Destillation unterworfen. Die durch die Fäulniß stickstoffhaltiger Substanzen stets sich erzeugende Menge ammoniakalischer Salze, führten jene Chemiker zu der Vermuthung, daß vielleicht die Blausäure an Ammoniak gebunden seyn könne, weshalb sie eine geringe Menge Schwefelsäure dem Wasser zusetzten, um die Blausäure im freien Zustande zu versetzen. —

Während der Destillation wurde die Vorlage mit kaltem Wasser umgeben. Das Destillat wurde zu verschiedenen Zeiten mit schwefelsaurem Eisenoxid und Kupferoxid geprüft, nachdem vorher etwas Alkali zugesetzt war, so auch auf die gebildeten Niederschläge ein geringer Ueberschuß von Salzsäure gegossen. Es schien indeß den gedachten Chemikern nicht möglich, die Gegenwart der Blausäure in den Cadavern nachzuweisen, welche beim Ausgraben bereits zum größten Theil in Fäulniß begriffen waren. Nach zwei oder drei Tagen, wenn die Temperatur der Atmosphäre keine zu große Zersetzung herbeigeführt hatte, gelang es eher. Nach acht Tagen war jeder Versuch zur Entdeckung der Säure vergebens.

Uebrigens ging aus ihren fortgesetzten Arbeiten hervor:

- 1) Daß wenn Thiere mit kleinen Mengen Blausäure vergiftet waren, durch chemische Mittel schon nach dreitägiger Auf-

Aufbewahrung des Cadavers an der Luft, keine Spur mehr darin entdeckt werden konnte.

- 2) Daß das Verschwinden dieser Säure nach längerer Zeit in den Eingeweiden seinen Grund in der Zersetzung derselben hat, welche unter diesen Umständen durch die Veränderung der thierischen Theile selbst begünstigt wird.

Dieser Punkt stimmt vorzugsweise mit meinen oben gelieferten Ansichten über die Modification der Blausäure *ic.* überein.

- 3) Daß, sobald eine Vergiftung dieser Art nachgewiesen werden soll, die Untersuchung sobald als möglich beginnen muß, indem man sich dabei des angeführten Verfahrens bedient, welches den Umständen gemäß modificirt werden kann.

§. 64.

Die Anthrazothionsäure, Schwefelblausäure, möchte wohl in seltenen Fällen der Gegenstand gerichtlich-medizinischer Untersuchungen seyn. Vielleicht könnte dieselbe durch, noch nicht zu ermittelnde, Ursachen bei einer Verbindung des blausauren Gases mit Schwefel im Organismus gebildet werden.

v. Grotthuß¹⁾ Versuche mit dieser Substanz gehören namentlich der Chemie an. Dr. Sommering hat Beobachtungen über die Wirkung der Schwefelblausäure auf den thierischen Organismus angestellt und gefunden, daß sie sehr schädlich wirke. Sie wirkt nachtheilig auf die Respiration, und in höherer Dosis erfolgt der Tod. Bei kleinern Quantitäten zeigt sie die bemerkenswerthe Eigenschaft, durch den Harn wieder aus dem Körper weggeführt zu werden, wobei nach 24 stündiger

1) Nämlich die vermittelst der Phosphorsäure aus dem anthrazothionsauren Kali durch Destillation erhaltene Säure.

Wirkung sie sich sowohl in diesem, wie auch dem Blute durch Reagentien entdecken läßt. —

§. 65.

Ich habe, was die Ausmittelung anbelangt, sowohl mit der freien Säure als auch mit dem anthrazothionsauren Kali eine Reihe von Versuchen angestellt. —

Es ist bekannt, daß die gebundene Säure ungemein auf die vollkommen oxydirten Eisensalze wirkt, und hier noch bei einer Verdünnung = 20,000 röthliche Färbungen, jedoch in den geringeren Verhältnissen nur hyazinthrothe Niederschläge, erzeugt werden. Ich habe das Verhältniß zu andern fremdartigen Stoffen erforscht, und die kräftige Reaction überall bewährt gefunden, nur wird beim Zusatze des Rothweins der Niederschlag des anthrazothionsauren Eisenoxides mehr bräunlich und beim Theeaufgusse mehr schwärzlich gefärbt. Es gehen hier einige Stoffe dieser Körper mit jenem Niederschlage Verbindungen ein. —

§. 66.

Bei gerichtlichen Untersuchungen hat man darauf zu achten, wenn vielleicht Säure im freien Zustande angewandt worden, dieselbe sogleich mit Kali zu neutralisiren, und nun die bekannten Versuche weiter vorzunehmen. Ich habe die freie Säure verschiedenen Untersuchungen, indem ich sie nach Art der Blausäure mit manchen heterogenen Stoffen vermengte, unterworfen, jedoch nach mehreren Tagen in dem Destillate von Neuem die eigenthümliche Reaction mit Eisenoxidsalzen wahrgenommen, und zwar schien diese länger anzuhalten, als bei der Hydrocyansäure. —

Namentlich bewirken die sämmtlichen, nicht mit Gerbestoff und Gallussäure versehenen vegetabilischen Körper, in ihren

durch Absuden keine sichtbare Veränderung oder Hemmung der oben citirten Erscheinungen. —

Hornemann¹⁾ hat die Meinung aufgefaßt, daß vielleicht manche Vegetabilien diese Säure enthalten könnten, jedoch müssen dieses erst spätere Versuche mehr feststellen. Wenn sich dieser Umstand weiter bestätigt, so könnten wir jene Säure auch als dem vegetabilischen Reiche angehörig, betrachten.

§. 67.

Die Meconsäure, Opiumsäure, verdient ebenfalls einer besondern Berücksichtigung. — Jedoch ohne mich an das Geschichtliche ihrer Entdeckung, Darstellung u. s. w. zu binden, als außerhalb der Tendenz dieses Werkes liegend, will ich nur das für die Toxicologie Bezug habende hier verhandeln. —

Um den Grad der Verdünnung, bei welcher dieselbe noch wirksam auf die Eisensalze [oxidirt salzsaures Eisen] erscheint, näher kennen zu lernen, wurde 1 Gran der reinen [aus dem meconsauren Baryt mittelst der Schwefelsäure abgetrennten, und nach verschiedenen Lösungen in Wasser, kristallinisch erhaltenen, nächst dem sublimirten] Meconsäure, in 240 Gran Wassers gelöst, also, daß 1 Gran der Flüssigkeit $\frac{1}{240}$ Gran der Opiumsäure gelöst enthält. — Ein Gran dieser so verdünnten Lösung, bewirkte in einer Flüssigkeit, aus 2 Unzen Wasser und 1 Tropfen einer salzsauren Eisenoxidlösung, fast momentan eine bräunlich-rote Färbung, die jedoch nach dem Zusatz von einigen Tropfen der Meconsäure mehr in das kirschrothe, dem antithyrosionssäuren Eisen verwandte, Farbenspiel überging. Auch das schwefelsaure Eisenoxidul erregte nach einiger Ruhe

1) Berliner Jahrbuch 1826, 28 Jahrg. 2 Abth. „das Sensäure und dessen Schwefelblausäuregehalt.“

eine, jedoch bei weitem nicht so starke, Färbung. Alles ohne sichtbaren Niederschlag. —

§. 68.

Ich werde weiter unten bei der Narcotine und dem Morphinum noch Einiges über die Ausmittelung dieser Säure, so weit sie in Verbindung mit jenen Stoffen steht, verhandeln, und hier auch einige Beobachtungen anführen, wie sie sich zu andern heterogenen Körpern verhält.

- 1) In der Verbindung mit vegetabilischen, nicht Gerbestoff oder Gallussäurehaltigen Absuden, wird die Säure in jedem Verhältniß wie sonst, entdeckt werden können ohne Hinderniß. —
- 2) Mit Rothwein und Theeaufguß prädominiren stets die schwärzlichen Farben, späterhin Niederschläge ablagernd. —
- 3) Die Milch wird durch Mekonsäure und Eisenlösung zersezt; es lagert sich nach längerem Stehen ein weißlicher Niederschlag ab, jedoch bleibt die überstehende Flüssigkeit röthlich gefärbt. —
- 4) Eiweiß und salzsaure Eisenlösung bewirken schon einen flockigten, durchs Umrühren sich ins Fleischfarbene neigenden Niederschlag, wobei aber die abgeschiedene Flüssigkeit wasserhell bleibt. War jedoch nur im obengenannten Verhältniß (so auch wie immer das salzsaure Eisensalz) die Mekonsäure gegenwärtig, so wird diese letztere stets mehr oder weniger röthlich gefärbt bleiben. Auch der Niederschlag enthält hin und wieder dunklere Färbungen. Kalkalien dürfen hier zur Lösung nicht angewandt werden, da dieselben das mekonsaure Eisenoxid selbst zersetzen. —
- 5) Die Ösmazome zeigt keine besondere Veränderungen, nur nach und nach durch Eisensalz schon einen Niederschlag absondernd. —

- 6) Die Galle im verdünnten Zustande bewirkt mit der Eisenlösung einen Niederschlag. Beim Zusatz von wenig Mekonsäure (und auch wenn diese vorher hinzugesetzt wurde) behält jener Niederschlag die mehr schmutzig gelbliche Färbung bei, jedoch ist die überstehende Flüssigkeit intensiv röthlich gefärbt. —
- 7) Mehrere Pflanzenschleime werden schon durch beide Stoffe einigermaßen zerseht, wobei jedoch die eigenthümliche Färbung durch das mekonsaure Eisen prädominirend bleibt. —
- 8) Mehrere Salze in ihrer neutralen Verbindung sind der Auffindung der Mekonsäure nicht hinderlich. —
- 9) Desgleichen nicht schleimige Abkochungen, obgleich dieselben die Erscheinungen etwas später herbeiführen. —

§. 69.

Außerdem gehen die chemischen Eigenschaften der verhandelten Pflanzensäure dahin aus, daß sie im isolirten Zustande sehr schwierig, von dem anhängenden Extractivstoffe und andern fremdartigen Theilen des Opiums, zu reinigen ist. Sie kristallisirt aus der wässrigen Lösung in glimmerartigen Blättchen, ist selten im sublimirten Zustande sogleich als völlig rein zu bezeichnen, wie der säuerliche späterhin erfolgende bitterliche Geschmack genugsam bezeichnet. Wasser und Weingeist sind beide zwei Lösungsmittel der Mekonsäure, doch selbst die oftmalige Wiederholung dieser Procebur kann sie nicht gänzlich rein darstellen. Mit den bekannteren Kalien, als Natron, Kali, Kalk, Magnesia, erzeugt sie leicht lösliche Salze, nur mit Baryt ein schwer lösliches, welche Eigenschaft Robiquet andern schwer trennbaren Stoffen, mit denen die Mekonsäure verunreinigt ist, zuschreibt. Das Verhalten der Eisenoxidlösungen ist uns bekannt, die Kupfersalze bewirken, so wie die löslichen Blei- und Silberalze, hellgefärbte Niederschläge damit.

Diese hier angeführten Eigenschaften mögen bei dieser, derzeit noch nicht hinlänglich bekannten Substanz, nicht als überflüssig in Anspruch genommen werden. Ueber die Vergiftungen mit Opium weiter unten bei Morphine.

§. 70.

Die Fettsäure verdient einer besondern Betrachtung, da sie unter den Giften in der neuesten Zeit eine so wichtige Rolle spielt. Uebrigens ist auch die Litteratur derselben nicht unbedeutend.

Buchner hat in seiner Toxikologie diesen Gegenstand schon genau und mit Umsicht berührt. Es bleibt uns aber zur Aufhellung der Natur dieser Säure, die so manche Modification zu erleiden scheint, noch vieles zu wünschen übrig. Ohne Zweifel möchte man mit Fug und Recht behaupten können, daß die zeitherigen Beobachtungen über den giftigen und schädlichen Einfluß dieser Säure auf den thierischen Haushalt, nicht stets einer und derselben Art zugeschrieben werden können. Es ist ferner zu bedauern, daß wir hier noch Mangel an kräftigen Prüfungsmitteln besitzen, um diesen in der That oftmals sich als unwägbar zeigenden Stoff genau auffinden zu können. —

§. 71.

Es ist bekannt, daß wir verschiedene Arten von Fettsäure unterscheiden müssen, die Crellsche, als ein Product der Destillation oder Zerlegung des thierischen Fettes in seine bildenden Bestandtheile, und dann ferner die Thénard'sche, welche als ein kristallinischer Körper, durch besondere Operation, aus dem flüssigen Destillate (der Crellschen Fettsäure) abgeschieden wird. — Es wird nämlich hier dieselbe vom Oele befreit, dann mit Wasser verdünnt, und so viel gelöstes essigsaures Blei hinzugeträufelt, bis sich kein Niederschlag mehr erzeugt; der Niederschlag mit Schwefelsäure sodann versetzt, bis dieselbe prä-

dominirt, das Gemenge digerirt, dann das Flüssige vom nicht gelösten schwefelsauren Blei geschieden, und das Filtrirte abgedunstet, woraus nun oben genannte Kristalle anschießen. —

§. 72.

Daß die Crellsche Fettsäure von dem größten Theile der Chemiker nicht als eine Säure eigenthümlicher Art, sondern namentlich als Essigsäure mit brenzlicht-öligem Theilen verunreinigt, angesehen wird, und namentlich Thénard, Buchner u. diese Meinung theilen, ist eben so bekannt, wie auch Berzelius die kristallisirbare Säure nur als eine verunreinigte Benzoesäure in Anspruch nimmt. Beide Säuren würden daher als Solche auch in unseren Verhandlungen verschwinden, wenn sich nicht in neuester Zeit dennoch noch manche charakteristische Eigenschaften derselben offenbart hätten. —

§. 73.

Buchner hat in seiner Pharmazie (1. Auflage) S. 642, wo derselbe die Fettsäure verhandelt, und sie nur im rohen Zustande als unreine Essigsäure betrachtet, in einer Anmerkung gesagt:

„wenn Kerner und Witting neuerdings beobachtet haben, daß die sogenannte Crellsche Fettsäure, vorzüglich hinsichtlich ihrer Wirkung, von der Essigsäure sehr verschieden sey, so gilt dies wahrscheinlich nur von einer Auflösung einer noch unbekanntem giftigen Substanz in Essigsäure.“

Als Ursache der schädlichen Wirkungen sieht Buchner eine andere eigenthümliche Substanz (wovon weiter unten geredet wird) an. — Sie wirkt namentlich betäubend und reizend. —

§. 74.

Um mich von der Eigenthümlichkeit der Fettsäure zu überzeugen, oder vielmehr manche Versuche zu prüfen, hatte ich

auch denjenigen unternommen, daß eine solche Säure nach Crell'scher Methode, möglichst vom Empyreuma gereinigt wurde, indem noch das saure Destillat mit Kalk neutralisirt, die Flüssigkeit mit thierischer Kohle behandelt, zur Trockniß verdunstet, nun mit Schwefelsäure destillirt, und so eine (wiewohl noch nicht ganz geruchlose) Essigsäure erhalten wurde. Ich mußte sie auch dafür annehmen, wie es die Eigenschaften auswiesen, und fand namentlich den Genuß nicht von schädlichen Folgen für den Organismus. Nach Verlauf von anderthalb Jahren, während welcher Zeit die Säure fest verschlossen in halb gefüllten Gefäßen aufbewahrt worden, fand ich sie bedeutend modificirt, denn:

- 1) Hatte sie einen unerträglichen stinkenden, empyreumatischen Geruch,
- 2) Einen ähnlichen Geschmack angenommen, und zeigte sowohl bei mir, wie auch von anderen Individuen genossen, der Gesundheit sehr nachtheilige Folgen, indem schon einige Tropfen Erbrechen, Beängstigung und Schwindel hervorbrachten; Zufälle, die durch Ammoniak wiederum gehoben werden konnten.

In chemischer Hinsicht fand ich durchaus keine besondere, sich von der Essigsäure unterscheidende Merkmale. Der Destillation bei mäßigem Feuer übergeben, und selbst nachmals im gebundenen Zustande mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, konnte doch nie, wie früher, eine totale Trennung der empyreumatischen (?) Stoffe von der Säure vorgenommen werden. Das zuerst übergehende Destillat hatte zwar den specifischen Geruch in höherem Maße, jedoch auch mehr concentrirte saure Eigenschaften.

Der Pyrofettäther, nach Buchner dargestellt, weicht bedeutend in seinen physischen Eigenschaften von der bezeichneten

Flüssig
ruch.
zeugt,
Säure
nach
Säure
zeichn
hin a
fendes
auch
säure

wohl
wähm
Kerr
Buch
Haupt
gar o
überge
rem B
bildun
durch

1)

Flüssigkeit ab, namentlich auch schon im Geschmack und Geruch. Ich habe Mehrere aus meiner Umgebung davon überzeugt, und fand mich veranlaßt, die Modification in dem Sauerstoff der Atmosphäre, welche das Glas dem Volumen nach zur Hälfte erfüllt hatte, zu suchen, und schlug vor, diese Säure mit dem Namen: „oxidirte Fettsäure,“ zu bezeichnen.

Zu gleicher Zeit habe ich verschiedentlich meine Ideen dahin abgegeben, daß ich diese oxidirte Fettsäure als wirkendes Princip im Wurst-, Fett- und Käsegift ansehe, übrigens auch im Letzteren noch, als zufälliger Bestandtheil, Hydrocyan- säure vorhanden seyn kann.

§. 75.

Bevor wir einige Eigenschaften dieser Fettsäure (die wohl als ziemlich verbreitet angesehen werden dürfte) in Erwähnung ziehen, wollen wir vorher noch einen Blick auf die Kernerschen Arbeiten über diesen Gegenstand zurückwerfen¹⁾.

Das Werk wird das Geschichtliche u. s. w. näher darthun. Buchner sieht die Behandlung der Schweine selbst als Hauptursache der Entstehung jenes Giftes an, indem sie hier gar oft mit einer bereits in saure oder faulige Gährung übergegangenen Kost ernährt werden, welche nothwendig in ihrem Fette oder Blute eine vorherrschende Neigung zur Säurebildung hervorbringen muß. So auch scheint Letztere noch durch die Art und Weise der Zubereitung der Würste bedingt

1) Das Fettgift oder die Fettsäure, und ihre Wirkungen auf den thierischen Organismus, ein Beitrag zur Untersuchung des in verdorbenen Würsten giftig wirkenden Stoffes, von Dr. Justinus Kerner, Oberamtsarzt zu Weinsperg etc. Stuttgart, bei Cotta, 1822.

zu werden, kurz, daß bereits bei dem lebenden Thiere modificirte Blut, geht späterhin sehr leicht zu dem uns bekannten Zustande über, selbst wenn die äußere Hülle (als fette Därme) den Zutritt der atmosphärischen Luft einigermaßen versperren wollte, und dieses geschieht bei der Räucherung. — Auch der Zusatz bei Bereitung der Würste erleichtert jene Säuerung.

Wohl zu bemerken ist der Umstand, daß bei bereits angegangenen, von dem Wurstgiste imprägnirten Würsten, häufig das Äußere ohne Nachtheil genossen werden kann, jedoch der Genuß der innern Theile sehr schlimme Folgen nach sich zieht, namentlich diejenigen, in welchen Höhlungen vorhanden sind, als sehr verdächtig erscheinen. Diese verdorbenen Würste exhaliren aufgeschnitten, einen süßlich-säuerlichen, eiter- oder käseartigen Geruch, und verrathen sich außerdem durch eine stark saure Reaction.

Kerner's Versuche über diese Säure erstrecken sich darauf, daß dieselben mit destillirtem Wasser ausgezogen, die Säure mit Kali gesättigt, die Flüssigkeit abgedunstet, und zuletzt mit Schwefelsäure einer vorsichtigen Destillation unterworfen wird. Das Destillat, von einer strohgelben Farbe, besitzt einen eigenthümlichen, etwas flehenden Geruch und säuerlichen Geschmack. — Salpetersaures Silber, salpetersaures Quecksilberoxid und salzsaures Quecksilberoxid, bewirken weiße Niederschläge, so auch essigsaures Blei, welches letztere wiederum in Salpetersäure lösbar erscheint. Kupfersalmiak erzeugt mit dem sauren Destillate einen bläulich-weißen, ins Grüne schillernden Niederschlag; Brechweinstein eine weiße Trübung. Andere Prüfungsmittel zeigten keine bemerkenswerthen Erscheinungen an.

Kerner bezeichnet diese Säure mit verschiedenen Namen, Wurstgiste, Leichensäure, Fettsäure, Thiersäure, Blutsäure, indem er glaubt, daß sie in ihren Eigenschaften mit der Säure über-

einstimmen, welche sowohl beim Ranzigwerden und bei der zerstörenden Destillation des thierischen Fettes und Blutes, wie auch bei der Seifenbildung und der Erzeugung des Leichenfettes unter Wasser u. s. w., entsteht.

Buchner machte schon die Bemerkung¹⁾, daß Kerner nicht auf chemischem Wege die Identität dieser Säure nachgewiesen habe, indem die, oben durch die bemerkten metallischen Salze erzeugten, Niederschläge wohl wahrscheinlich einem Gehalte von freier Salzsäure zugeschrieben werden müssen, indem das Küchensalz der Würst eine Zersetzung durch die Schwefelsäure erleidet. Jedoch sey die giftige Substanz, ihrem Daseyn nach, auf physiologischem Wege sicher ermittelt, indem ferner die, durch Zersetzung des mit Kali gesättigten Würstauszuges mittelst Schwefelsäure dargestellte, Säure, auf den thierischen Organismus eben so wirkt, wie die verdorbenen Würste selbst; dann ferner, daß die durch zerstörende Destillation des Schweinefettes erzeugte Säure, dieselbe Wirkung besitzt, und sodann eine eben so wirkende Säure erhalten werden kann, wenn Schweinefett mit Kalk saponificirt wird, und die erhaltene Kalkseife, mit Schwefel- oder Salzsäure einer Destillation unterworfen u. s. mehr. Kerner sieht übrigens in den Würsten die bekannte Säure, als an irgend ein Alkaloid gebunden, an.

§. 76.

Buchner hat eine Reihe interessanter Versuche über die Fett Säure und deren muthmaßliche Arten, angestellt, namentlich zuerst in dem Sinne, ob sie als solche zu betrachten sind.

Derselbe bediente sich sowohl des reinen, wie auch des ranzigen Fettes. — Es giebt bei der Destillation in der Vorlage

1) Dessen Toxicologie 1ste Auflage. Vorrede Seite XVII. u. s. w.

eine klare dickliche Flüssigkeit, die sich mit der Zeit röthlich färbte, saure Reaction ausübte und einen stechenden Geruch nebst Geschmack besaß, so auch durch die Exhalation sehr die Augen angriff. Durch das Schütteln mit Aekkalilauge entwickelte sich die scharfe Substanz mit gleichsam vermehrter Heftigkeit. — Wurde das Destillat gegentheils mit verdünnter Schwefelsäure, oder einer andern geschüttelt, so verschwand der Geruch fast gänzlich, woher die Muthmaßung entstand, daß die flüchtige Substanz wohl eine basische Natur besitzen dürfte. Buchner fand ferner zur Bestätigung der oben gedachten Eigenschaften, daß, indem das ölige Destillat des Fettes mit ätzender Kalilauge einer Destillation unterworfen wurde, sich eine Flüssigkeit entwickelte, die einen stechenden nicht amoniakalischen Geruch besaß, und das durch Säure geröthete Lakmuspapier wiederum blau, so auch das Curcumapapier braun färbte, und mit Schwefelsäure ein zerfließliches neutrales Salz erzeugte, das ebenfalls schädliche Eigenschaften für den Organismus zu besitzen schien. Der Verfasser bezeichnet diesen Stoff mit dem Namen Pimelin. Die sogenannte Fettsäure wurde auf zweifache Weise aus dem Destillate geschieden, indem einmal das Destillat mit Barytwasser behandelt, und nach dem Filtriren mit Schwefelsäure zerlegt wurde, so auch andern Theils, indem der Rückstand von der Destillation des sauren öligen Productes mit Aekkalilauge mit Wasser verdünnt, ferner die damit erhaltene wäsrige Auflösung filtrirt, und mit Schwefelsäure einer Destillation unterworfen wurde. Dieß saure Product schien mit Chevreuls Butterfäure übereinzustimmen. Vermittelt des Barytes wurde ein mit Wasser lösbares Salz dargestellt, und schien überhaupt nicht giftig zu wirken.

folge

1)

2)

folge

Sub

sieht,

übrig

fäur

den

unter

wohi

Ser

zur

Gem

eine

Die Buchnerschen Versuche liefern daher im Ganzen folgende Resultate:

- 1) Daß die Producte der zersäurenden Destillation des Fettes namentlich aus einer flüchtigen Basis und flüchtigen Säure bestehen.
- 2) Daß von diesen Erstere schädlich wirkt, und die Angabe Kerners, als sey die Fettsäure in den giftigen Würsten als Ursache zu betrachten, eine Modification erleiden muß. —

Hier reihen sich nun die spätern Versuche an, denen zufolge er mit dem sauren Destillate eine eigenthümliche erzeugte Substanz, die er als Pyrosettäther bezeichnet, verbunden sieht, und derselben betäubende schädliche Wirkungen zuschreibt; übrigens, wie bereits oben gesagt worden, die Essigsäure als ein Product der Destillation mit auftreten läßt. —

Eine sich hier anschließende Reihe von Beobachtungen werden wir bei dem Artikel des Käsegiftes, und namentlich unter der Abtheilung der thierischen Gifte, weiter nachholen, wohin auch die neuesten Beobachtungen von Westrumb und Sertürner zu zählen sind. —

III. Einleitung

zur Untersuchung irgend einer Flüssigkeit auf eine beigemengte, dem Organismus schädliche, Pflanzensubstanz.

Es ist nicht zu leugnen, daß diese Art der Untersuchung eine der schwierigsten im Felde der Toxicologie ausmacht. Be-

denken wir im Voraus, wie sehr übereinstimmend sich die Pflanzenstoffe verschiedener Gattungen in chemisch-physiologischer Hinsicht äußern, und wie leicht dieselben im thierischen Körper, oder durch die Reactionen fremdartiger Substanzen einer Modification unterworfen werden können, so wird uns das Zweifelhafte (wenigstens für manche Fälle) von selbst einleuchten. —

§. 77.

Nur einige wenige Alkaloide, wie wir im Verlauf der Verhandlungen ersehen werden, besitzen in chemischer Beziehung solche Kennzeichen und Eigenschaften, daß sie ihrer Natur nach mehr evident ausgemittelt werden können. Hierher würden namentlich die Morphine, Narcotine, Brucine und Strachnine zu zählen seyn. Obgleich einige Reactionen übereinstimmend zu betrachten sind, so weichen dennoch wiederum Mehrere davon ab. Doch, wer kann in solchen Fällen, wo eine Vergiftung nur durch geringe Dosen bewerkstelligt wurde (und zwar, indem man Vorsicht berücksichtigt, um das *Corpus delicti* aus der Untersuchung selbst herbeizuschaffen, vielleicht auch Spuren von der angewandten Substanz selbst nicht mehr vorhanden sind), noch bei möglichster Genauigkeit dem Richter für die Wahrheit einstehen? Auch hier will ich nur die vermuthlich ungerechte Verurtheilung des Dr. Castaing ins Gedächtniß zurückrufen. Es ist bekannt, welche Schwierigkeiten oft bei Untersuchungen auf metallische Substanzen sich in den Weg legen, wie viel mehr nicht bei solchen, die durch den Einfluß des thierischen Lebens so leicht einer Veränderung unterworfen sind, oder gänzlich verschwinden. —

§. 78.

Wir haben Beispiele aufzuweisen, daß durch die Zerstörung der Lebensthätigkeit, mittelst solcher Substanzen, die zugleich als flüchtig und narkotisch bekannt sind, man selbst nach wenigen

Stunden des erfolgten Todes nicht im Stande gewesen ist, wenigstens eiblich das *Corpus delicti* zu erhärten, sondern man hat zu Vermuthungen seine Zuflucht nehmen müssen, die durch diese oder jene äußere Veranlassung mehr an Kraft gewannen. — Wer erinnert sich nicht hier an die zahlreichen Vergiftungen mit Blausäure, die oftmals schon eine Stunde nach dem Ableben des Individuums kaum eine bemerkbare Spur von der Natur des Giftes im Körper zurückließen? Eben so habe ich bemerkt, wie nicht nur die gedachte Säure, sondern auch andere, z. B. die *Meconsäure*, durch zufällig im Magen oder in den *Contentis* befindliche fremdartige Substanzen, dergestalt *Modifikationen* erleiden können, daß das wahre Gift, seiner Natur nach, nicht mehr zu erkennen ist. —

§. 79.

Der Arzt muß hier vorzugsweise auf physiologischem Wege vorerst bemüht seyn, wenigstens die Natur des Giftes oder die Gattung, zu welcher es gezählt wird, zu erforschen. Wenn bei der Ausmittelung metallischer Gifte in den meisten Fällen das Gutachten des gerichtlichen Arztes demjenigen des Chemikers nachfolgen kann, um die Resultate mit größerer Evidenz festzustellen, so erfordert es bei der phytochemischen Untersuchung umgekehrt die Vorsicht, daß der Chemiker aus Kengstlichkeit zuvor das Urtheil des erfahrenen Arztes einholt. Es ist gewiß, daß hier mindestens ein Unterschied vorhanden ist, ob eine Pflanzensubstanz narkotisch oder scharf ihre Wirkungen äußerte. —

§. 80.

Die Erfahrung lehrt uns, wie unumgänglich nothwendig es sey, sogleich nach dem Tode und bei Wahrscheinlichkeit einer statt gefundenen Vergiftung durch Pflanzenkörper, die *Obduction*, und nach ihr die Untersuchungen vorzunehmen, wenn anders der

Proceß von einer gerichtlich-medicinischen Seite in Anspruch genommen wird. — Hier muß, was auch schon Orfila wiederholt in Erwähnung bringt, darauf geachtet werden, daß möglichst alle Indicia, die zur Evidenz eines Gistmordes führen können, in Anspruch genommen werden. Dahin würde nun folgendes zu zählen seyn:

a. Ob in dem Locale, wo der Mord freiwillig oder durch Andere verübt worden, noch irgend eine Spur des Giftes zu entdecken ist. Man muß hier sein Augenmerk auf Gefäße, Kapseln u. s. w. richten. —

b. Ob ferner das Individuum, im Falle des erfolgten Todes, auf der Zunge, dem Gaumen u. s. w. Spuren des genossenen Giftes zurückließ. Auch bei Untersuchungen unorganischer Stoffe ist dieser Punct zu berücksichtigen. So z. B. kam mir im practischen Leben ein Fall, betreffend die Berstörung der Membranen durch Salpetersäure, vor, wo sich an den gedachten äußern Theilen, sehr bald die Spuren des fraglichen Giftes vorfanden.

c. Daß ferner die, vielleicht durch Erbrechen aus dem Magen fortgeschafften Substanzen, einer genauen Revision gewürdigt werden. Man muß auch hier sein Augenmerk darauf richten, die nach der Verdünnung mit kaltem Wasser, vermittelst des Durchsiebens durch Leinwand von den flüssigen Antheilen getrennte Substanz so zu untersuchen, ob diese nicht vielleicht der Pflanzenmasse selbst angehöre, z. B. Theile der Wurzeln, des Krautes u. s. w. vorhanden waren, indem andere wesentlichere Bestandtheile, wie Pflanzenalkaloide und Säuren, schon mehr durch den Umstand ihres Gelöstseyns wirken, und für Erstere in der Regel bei erfolgter säuerlicher Gährung der im Magen zurück-

zurückbleibenden Masse, die erzeugte Säure neutralisirend und lösend wirkt. —

§. 81.

Dieser Umstand hat mich auch dahin geführt, zu untersuchen, wie sich manche giftige rohe vegetabilische Theile bei ihrer partiellen Lösung in Wasser, Alkohol, und Begleiten dadurch mitgetheilten schädlichen Gemengtheilen, auf gewisse Prüfungsmittel verhalten. Dieser Punct ist namentlich in neuer Zeit noch wenig berücksichtigt worden. Man kennt zwar die Wirkungen, z. E. der Columbo u. s. w. in ihren Abkochungen oder Auszügen auf verschiedene Reagentien; doch war die Arbeit bisher mehr zum Nutzen der Pharmacologie unternommen, um im einfachen Zustande und auf schnellem Wege, das ächte Arzneimittel vom unächten unterscheiden zu lernen. Wenig oder fast gar nicht wurde das Problem gelöst, wie sich jene Extraktionen zu den gedachten Prüfungsmitteln verhielten, wenn andere fremdartige Beimengungen zugegen sind. —

§. 82.

Dieses berücksichtigend, habe ich keinen Anstand genommen, hinsichtlich derjenigen Pflanzentheile, durch welche muthmaßlich sowohl im zerkleinerten rohen Zustande, oder mittelst ihrer Extraktionen, eine Vergiftung statt finden kann, jene (wässrigen und geistigen Auszüge) selbst zur vergleichenden Untersuchung zu ziehen, und sie bei den ihnen angehörigen resp. Pflanzenbasen zu verhandeln. — Denn die nahe liegenden Beimengungen eines Pflanzenkörpers, wohin der Extractiv-, Harz- u. Gerbstoff u. s. w. gehören, liefern nicht selten (auch wenn sie mit der giftigen Basis vereint auf den thierischen Organismus wirken) in ihrem gelöstten Zustande ein Fluidum, das durch seine Eigenschaften sich hinlänglich von andern unterscheidet, wenn namentlich im entgegengesetzten Falle durch die Ausfällung

zweier (oder mehrerer) Alkaloide (oder sonstiger lösbarer schädlich wirkender Stoffe) die gegenseitige Reaction keinen bemerkbaren Unterschied ausweist, im Fall der Experimentator nur mit den reinen Alkaloiden die Untersuchungen zu beschließen hat. — So wird es schwer seyn, Delphinin, Solanin, Veratrin u. s. w. bei geringen Dosen, ihrer Natur nach, zu bestimmen. —

Die Untersuchungen der Upas-Gifte, des Upas tienté und anthiar, haben wir hinlänglich einen Beweis für das oben Gesagte geliefert. Ich habe, wie der Verlauf meiner Verhandlung über Strychnin zeigen wird, mit hinlänglichen Quantitäten dieser Gifte gearbeitet, und gefunden, daß sie beide Strychnin enthalten, jedoch andere Bestandtheile sie unterscheiden, wozu die Extractivstoff u. s. w. gehört. Die Reaction der chemischen Prüfungsmittel wird diesen Punct weiter aufhellen.

Schon das hier in der Einleitung Verhandelte wird ergeben, mit welcher Gewissenhaftigkeit und Genauigkeit man die phyto-chemischen Untersuchungen zu leiten hat, und wie schwierig sie zu vollführen sind. —

III. Pflanzengifte.

Die Morphine verdient unter allen Pflanzenbasen, bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, die meiste Berücksichtigung. — Wir können überzeugt seyn, diesen Stoff da vorzufinden, wo eine Vergiftung mit dem Opium geschah; obgleich dessen Trennung im reinen isolirten Zustande, wie uns wiederum die neuen Versuche mittheilen, in der That mit manchen Schwierigkeiten verbunden ist.

rigkeiten verknüpft ist, besonders bei den geringen, mit fremdar-
tigen Substanzen gemengten Quantitäten.

§. 83.

Zuerst wollen wir das Opium an und für sich im Allge-
meinen berücksichtigen, wobei ich auf meine obigen Verhandlungen
über die Mekonsäure hindeuten will. — Die Erfors-
chung jener Substanz, nach den älteren Principien, bestand
meistens in dem specifischen durchdringenden Geruche, Geschmack
und hauptsächlich den Symptomen, welche jener Körper auf den
thierischen Organismus hervorbrachte. —

Erst mit der Entdeckung des Morphioms von Sertür-
ner und Opians von Derosne wurde diesem Gegenstande
mehr Aufmerksamkeit geschenkt, und namentlich zuerst Hermb-
städt in der Uebersetzung der Toxicologie von Orfila in ei-
nem Zusätze¹⁾, giebt eine Anleitung, wie der Opiumstoff auf-
zufinden sey, mit Berücksichtigung des Opiums als Substanz
im Allgemeinen; dahin gehört:

- 1) Den specifischen Geruch des gelösten Opiums wahrzunehmen.
- 2) Die Bestimmung der Farbe vom Hellbräunlichen ins
Dunklere hinein, nach dem Grade der Verdünnung des
genossenen Opiums.
- 3) Durch das Verdunsten der (im Magen und in den Con-
tentis) vorgefundenen Substanz bis zur völligen Trockniß
im Wasserbade, um möglichst eine gegenseitige Zer-
setzung zu vermeiden, wobei der getrocknete Rückstand mit dem
zwanzigsfachen Gewichte vom absoluten Alkohol in einem

1) Dessen Werk. Bd. III. S. 174. 2c.

2) Vergleiche neuerdings über die Alkaloiden auch: „Schu-
barts Chemie“ 1827. Wir finden hier eine Reihe trefflicher
Beobachtungen zusammengestellt. —

gläsernen Kolben zum Sieden erhitzt, und die Flüssigkeit noch heiß der Filtration unterworfen wird, ob sich vielleicht nach dem Erkalten Morphium abscheidet.

4) Erhitze man den Rückstand zum zweiten Male mit Alkohol und filtrire die Flüssigkeit heiß, wobei sodann die geistige Flüssigkeit mit der Hälfte Wasser vermengt und der Alkohol abdestillirt wird. Hiernach sollte in der rückständigen Flüssigkeit, im Fall Opium vorhanden gewesen, Morphium und Mekonsäure zu entdecken seyn.

5) Um sich noch mehr zu vergewissern, wird gebrannte Talkerde dem Wasser zugesetzt, sodann die Masse anhaltend gekocht, und das Ganze zur Trockniß verdunstet, wobei der Rückstand reines Morphium und mekonsaure Talkerde enthalten wird, deren erster Bestandtheil durch die Behandlung mit siedendem Alkohol und nachheriges Krystallisiren abgeschieden wird, und ferner der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und salzsaurem Eisenoxyd versetzt, die braunrothe Färbung die Gegenwart der Mekonsäure andeutet. — So ließe sich diese Letztere durch die Behandlung mit salzsaurem Baryt u. s. w. in concreter Form abscheiden.

Die Fortschritte der Chemie, seit jenen angestellten Beobachtungen, änderten das Verfahren in ein mehr Zweckmäßigeres um, da namentlich noch eine Reihe Alkaloide der Pflanzen entdeckt wurden, die im Allgemeinen den oben bezeichneten Eigenschaften des Morphiums nahe kommen, und es daher nothwendig war, speciellere Prüfungsmittel für jene Substanz zu entdecken. Die von Hermbstädt citirte Verbindung war auch nur (zufolge der neuesten Beobachtungen) als eine reine Ver-

bindung des mekonsauren Morphiums in Anspruch zu nehmen¹⁾.

§. 84.

Ehe ich die neuen Beobachtungen nachfolgen lasse, finde ich mich veranlaßt, noch Einiges über denselben Gegenstand aus Buchner's Toxikologie zu entnehmen.

Derselbe schlägt vor, im Fall das Opium auch in nicht gerade unbedeutenden Quantitäten genossen war, die Excretion mit verdünnter Essigsäure zu digeriren, mit gebrannter Magnesia zu kochen, und zwar im Ueberschusse, um alles Morphinum vollkommen aus der essigsauren Lösung zu fällen. Der erzeugte Niederschlag wurde dann ferner mit kaltem Wasser abgewaschen, getrocknet, und sodann mit Alkohol gelinde gekocht, wobei das Morphinum oder sonst ein anderes Alkaloid in Alkohol gelöst seyn wird. Um das Morphinum als solches zu erkennen, wird die wiederholte Krystallisation desselben, so wie auch die Verbindung mit andern Säuren, aus der Form der erzeugten Salze vorgeschlagen.

Die Prüfung desselben auf die Augen eines Thieres und der dadurch bewirkten Veränderung etc., möchte eine Einschränkung erleiden, da ähnliche Wirkungen auch von andern narkotikaen Alkaloiden herbeigeführt werden.

Uebrigens wird beim Opium auch hier der Geschmack und Geruch berücksichtigt. —

In der neuesten Auflage der Toxikologie schlägt Buchner vor, die Masse durch Verdunsten zu concentriren, sodann mit

1) Recherches sur l'emploi des sels neutres etc. par St. Robinet.

Seigers Magazin für Pharmacie. März 1827. S. 218. etc. Robinet hatte sich hier geirrt.

Alkohol in der Wärme zu behandeln und Alles zu filtriren. Man wendet nun zur Extraction verdünnte Essigsäure an, filtrirt und verdunstet langsam. Es wird das essigsaure Salz anschießen, und man erforscht die Natur nach ihm durch Geschmack, Versuche an Thieren, Behandlung mit Salpetersäure, die eine röthliche Färbung veranlaßt.

§. 85.

Ich habe über die Bestimmung einer Flüssigkeit an Opiumgehalt, durch die Entdeckung der Morphine, eine Reihe unten zu erwähnender Beobachtungen angestellt, und stets bei der Trennung des Morphiums eine gewisse Eigenthümlichkeit wahrgenommen, die nicht den bekannten narkotischen Principien zugeschrieben werden kann. Zur bequemern Uebersicht werde ich sodann weiter unten die Hauptdata der Versuche, so weit sie bei Untersuchungen vorzüglich von Interesse sind, zusammenstellen und erörtern.

Sehr wichtige Versuche wurden uns auch in neuerer Zeit von Robinet ¹⁾, Merks ²⁾, und hierauf Bezug habend von Geyer ³⁾ und Wittstock ⁴⁾ geliefert. Nach Wittstock werden 1 Theil gepulvertes Opium mit 8 Theilen Wasser, dem $\frac{1}{4}$ Theil conc. Salzsäure zugesetzt sind, 6 Stunden lang digerirt. Nach dem Erkalten wird die Extraction abgossen, und die Operation noch zweimal wiederholt. In den

1) Dessen angeführtes Werk.

2) Geyers Magazin. Bd. 13. S. 142.

3) Geyers Magazin. Mai 1827.

4) Vergleiche Berzelius Chemie 3te Aufl. III. 246. Herr Wittstock hat bekanntlich in Beziehung der Darstellungsmethoden reiner Alkaloide etc. sich in der neuesten Zeit entschiedene Verdienste erworben, und ich verdanke diesem trefflichen Chemiker manche Belehrungen hierüber.

vermischten braunen Extractionen werden 4 Theile Kochsalz gelöst. Die milchigte Flüssigkeit klärt sich nach einigen Stunden, und es sondert sich ein brauner, käseartiger Niederschlag ab. Die überstehende Flüssigkeit ist gelblich gefärbt. Sie wird mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt, etwas erwärmt und 24 Stunden digerirt, worauf man den Niederschlag abfiltrirt, mit ein wenig Wasser auswäscht und trocknet. Es wird dann mit Alkohol von 0,82 vollständig extrahirt, wobei der Rückstand eine Verbindung von mekon-, apfel- und phosphorsauren Salzen und Farbstoff ausmacht. Durch langsame Destillation des Alkohols verbleibt gegen $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ gefärbtes Morphin, noch Narkotin haltig. Man löst es wieder in verdünnter Salzsäure auf, filtrirt es, und dampft zur Kristallisation ab. Das Ganze gerinnt sodann zu einer federartigen Salzmasse, welche zwischen Leinwand oder Löschpapier stark ausgepreßt wird, wobei das mit der Säure nicht kristallisirende Narkotin in der Lauge abfließt. Ferneres Umkristallisiren reiniget das Morphinium. —

Robinet lehrte uns die Darstellung des Morphiums aus dem Opium durch Extraction mit Salzlauge u. s. w., dem Analytiker von höherem, minder uns, von Interesse. Mehr wichtig ist der Umstand, daß das früher dargestellte Morphinium eine Verbindung dieses Stoffes mit einem andern, dem Opian, ist. Merks und Geigers Versuche gehen hauptsächlich dahin aus, die von Robinet aufgefundenen Erkennungszeichen beider genannten Stoffe des Opiums zu bestätigen und zu erweitern.

Wir können nicht umhin, ferner hier der wichtigen Versuche mehrerer anderer Chemiker, namentlich des Lindbregson, Cassaigne, Dublanc, Bauquelin u. s. w. zu gedenken, die alle für unser Forum wichtig erscheinen. —

Berzelius hat in seinen Jahresberichten ¹⁾ alles dieses näher auseinandergesetzt, und führt auch zugleich den Umstand einer zweckmäßigen Bereitung des Morphioms nach Hottot's Methode ²⁾ an, bestätigt durch Pasch in Stockholm. Es wird hier die Solution des Opiums in kaltem Wasser nach dem Filtriren verdunstet, und Ammoniak bis zur Sättigung der freien Säure hinzugefügt, wobei sich eine fettartige Materie abscheidet, die man trennt, und nun die klare Flüssigkeit nebst dem Abspülwasser des Fettes mit hinlänglichem Ammoniak behandelt, so lange noch ein starker Niederschlag erfolgt, welcher durchs Filtrum gewonnen, ausgefüßt und mit Alkohol (0,845) nebst Kohle gekocht wird, wobei sich nach dem Filtriren und Erkalten die Morphine abscheidet. Der letztere Gehalt derselben wird durch Destillation der Flüssigkeit getrennt.

Dieser Chemiker berührt ferner den Umstand, wie vielleicht bei beabsichtigten Vergiftungen, statt des Opiums, Morphinsalze angewandt werden könnten, da durch die Reaction der Mesonsäure im Opium auf Eisensalze, die Identität des Giftes mehr zu erweisen sey, dahingegen diejenige des Morphins schwächer. Es wird zugleich hierbei der bekannte Vorfall mit dem Dr. Castaing ins Gedächtniß zurückgeführt, wobei die Beweisegründe für die Anwesenheit des essigsauren Morphioms viel zu schwach gestellt waren. —

Die Arbeiten der französischen Chemiker gehen dahin aus, im Opium zwei kristallinische Bestandtheile anzunehmen, nämlich die Markotine (kristallisirter Stoff des Derosne) und Morphine, von welchen Letztere vorzugsweise giftige Eigenschaften andeute.

1) 1825. S. 115. 1824. S. 169. 1826. S. 234. u. s. w.

2) Journal de pharmacie. P. X. p. 475.

Linbergson hat eine Reihe Untersuchungen über das Opium angestellt, in welchem er zuerst die giftigen Eigenschaften der Narcotine erörtert, und der Morphine bloß betäuschende zuschreiben will. Aus allen Arbeiten möchte so viel hervorgehen, daß beide Körper in ihrem reinen Zustande, stets das Gepräge des Giftigen führen. — Wir berücksichtigen dieses weiter unten. —

Zur Auffindung des Morphins haben wir verschiedene Methoden, zunächst der französischen Chemiker, zu erörtern.

Lassaigne¹⁾ schreibt vor, die Contenta des Magens und zwar die ausgebrochnen, zu sammeln, sie mit weniger Essigsäure zu versetzen, im Fall alkalische Reaction vorhanden ist, und mit essigsaurem Bleioxid (basischem) die thierische Materie zu fällen. Hierauf wird die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas vom zugesetzten Blei befreit, und nach dem Filtriren der Rückstand eingedunstet, wobei sodann das Morphinsalz zurückbleibt. Es erscheint kristallinisch von bitterem Geschmack²⁾ wird im gelbsten Zustande durch Ammoniak gefällt, und mit Salpetersäure orangeroth gefärbt. Dieses sind die von Lassaigne angeführten Entdeckungsmittel.

Derselbe Chemiker konnte die Morphine nicht im Blute entdecken, selbst nicht bei einem Hunde, welcher zur Ader gelassen wurde, nachdem man ihm 12 Stunden vorher 36 Gran essigsaures Morphin in die Jugularvene eingespritzt hatte.

S. 86.

Eine andere Abhandlung des Herrn Blondeau³⁾ enthält ebenfalls interessante Data über die Ausmittelung der gedachten

1) Annales de Chimie XXV. 102.

2) Doch nur im verunreinigten Zustande.

3) Journal de pharmacie etc. T. X. p. 126.

Substanz. Sie wurden von Herrn Passaigne durchgeführt, (aus dessen Arbeiten entnommen) und Veranlassung gab die oben gedachte criminelle Streitfrage in Beziehung auf den Dr. Castaing.

Passaigne untersuchte eine Flüssigkeit, welche ausgebrochen und mit essigsaurer Morphine versetzt war. Die filtrirte Flüssigkeit wurde vorsichtig abgeraucht, sodann mit Weingeist von 85 p. c. behandelt, und hierdurch die meiste thierische Materie abgesondert. Der mit den auflösblichen Stoffen beladene Weingeist wird bis zur Extractconsistenz abgedunstet, sodann mit destillirtem Wasser, um die fettige Materie abzusondern, behandelt, die wässrige Lösung filtrirt und langsam verdunstet, wobei sich am Boden der Abrauchschaale prismatische Kristalle erzeugten, welche durch ihren bitteren Geschmack, der flockenartigen Abscheidung durch Ammoniak aus ihrer Lösung, und mit concentrirter Schwefelsäure in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre behandelt, namentlich durch den erzeugten Essiggeruch, sich als essigsaures Morphinum auswies. Hierzu kam auch, daß mit concentrirter Salpetersäure eine orangerothe, in die Blutfarbe übergehende Färbung entstand. ¹⁾

Anderer Versuche gehen dahin aus, daß der Magen, die Gedärme, das Herz und Blut einer Katze, die mit 12 Gran essigsaurer Morphine vergiftet worden, einer Untersuchung unterworfen wurden. Hier gab der Magen, nachdem er eine kurze Zeit mit destillirtem Wasser gelocht, und diese Abkochung den nämlichen Versuchen, wie oben beschrieben, unterworfen, durch

2) Ich werde weiter unten bei den Eigenschaften der Morphine und Narfotins anführen, wie Ersteres mit concentrirter Salpetersäure die schön roth-gelbliche Färbung erhält, Letzteres jedoch nur gelb wird. Uebrigens verändert sich die Morphinlösung durch längere Berührung der Luft mehr ins Gelbe.

die Reagentien Morphin zu erkennen. In den übrigen gedachten Theilen des Körpers war kein Gift aufzufinden. Die Ausmittelung der Morphine in dem Blute schien in einigen Fällen nach *Lassaigne* erwiesen zu seyn, indem z. B. die in der Brusthöhle befindliche Flüssigkeit eines Hundes untersucht wurde, welcher 10 Minuten nach gescheneher Einsprizung mit 14 Gran essigsauren Morphins getödtet worden. — Diese Flüssigkeit sah aus, wie mit Wasser verdünntes Blut, besaß das specifische Gewicht des Wassers, gerann in der Wärme und wurde sodann klar und ungefärbt. Auch hierin wurde die Gegenwart der Morphine dargethan. ¹⁾

Die Art und Weise der Ausmittelung der Morphine aus dem vergifteten Blute, durch Zusatz von $1\frac{1}{2}$ Gran essigsauren Salzes zu 6 Unzen Blut, verdient noch außerdem bemerkt zu werden. Diese Mischung wurde zur Trockniß verdunstet, und mit essigsäurehaltigem Weingeiste behandelt, damit das, durch das freie im Blute enthaltene Kali zersezte essigsaure Morphin wieder als solches hergestellt würde. Die weingeisthaltige Lösung wurde filtrirt, dann zur Extractdicke verdampft, hierauf in Wasser gelöst und diese Lösung langsam verdampft. Es erzeugte sich eine weißlich-gelblich kristallinische Materie, die Eigenschaften der essigsauren Morphine enthaltend. *Lassaigne* hat Gewißheit darüber erhalten, daß das im Blute enthaltene freie Kali allerdings im Stande ist, eine Zersezung der essigsauren Morphine so zu veranlassen, daß dieselbe im isolirten Zustande abgeschieden wird. Es fand diese Abscheidung

1) Ich verweise den gütigen Leser auf meine am Schlusse der Morphinvergiftung angehängten eigenen Arbeiten u. s. mehr, worin genauer der Gang beschrieben. — Es schien mir übrigens wichtig, alle diese Beiträge voran gehen zu lassen.

der Morphine in flockiger Gestalt, außerdem bei der Vermischung der essigsauren Morphine mit dem klaren Blutwasser hinlänglich beflätiget.

Einige andere Thatsachen werden wir weiter unten zu berühren Gelegenheit haben. —

§ 87. Dublanc¹⁾ zeigt eine andere Methode an, die Morphinsalze zu entdecken, welche sich auf die Empfindlichkeit der Reaction mit Galläpfelinfusion gründet, und zwar, daß nach ihm eine Flüssigkeit, worin $\frac{1}{47000}$ Morphin vorhanden ist, noch deutlich von der Galläpfelinctur getrübt wird. Eine Abweichung der Methode findet jedoch statt, wenn animalische Materien auf Morphinsalze untersucht werden müssen. Man bereitet sich sodann eine concentrirte Tinctur von Galläpfeln in Weingeist, und fällt damit aus der zu prüfenden Flüssigkeit Alles, was gefällt werden kann, und setzt Weingeist hinzu, der die Verbindung des Gerbestoffes mit Morphin, unter Zurücklassung der thierischen Verbindungen auflöst. — Zu der so erhaltenen Lösung wird ferner Leimauslösung gesetzt, welche den Gerbestoff niederschlägt, und Morphin in der Auflösung zurückläßt, welche Letztere weiter verdunstet und untersucht werden kann. —

Bauquelin²⁾ prüfte dieses Verfahren, und nahm zwei Portionen Urin, von welchen die eine mit Morphin vermischt wurde. Uebrigens erhielt er hier ein gleiches Resultat, und zwar, daß der Alkohol sehr viel von den mit Galläpfelinfusion gefällten thierischen Stoffen auflöst, weshalb im Ganzen aus

1) Journal de Pharmacie. X. 425.

2) Annales de Chimie. 28. p. 84.

dieser Dublanc'schen Probe wenig geschlossen werden könnte.
(Vergleiche weiter unten Wittstock's Beobachtungen.)

§. 88.

Wir können nun die bereits obengedachten Beobachtungen von Geiger¹⁾ hier nachfolgen lassen, die so ungemein practisch durchgeführt wurden, und auf welche sich weiterhin die Meinungen stützen. Zuerst suchen wir Einiges mit den eigenen Worten Geigers zu verdeutlichen: „Unter die Versuche über Morphinum ist auch das Verhalten desselben und seiner Salze gegen Lösungsmittel, besonders gegen Aether zu zählen; zu diesen Versuchen bewogen mich besonders die wichtigen Erfahrungen Merks, daß man nach den gewöhnlichen Darstellungsarten des Morphins, besonders unter Anwendung von Essigsäure, oft ein sehr unreines mit viel Opian vermengtes Morphinum erhalte. Robinet zeigte zuerst, daß Morphine die Eigenschaft besitzt, Eisenoxidsalze blau zu färben, was dem Opian nicht zukommt, ferner daß Morphine gegen die bisherige Annahme in wässrigen Alkalien ziemlich auflöslich sey, während Opian darin unlöslich ist. Erstere Eigenschaft giebt daher ein leichtes Unterscheidungsmittel, letzteres ein leichtes Trennungsmittel beider, sich sonst in mancher Hinsicht so ähnlicher, oft verwechselt werdender Stoffe. Ich selbst hatte, vermittelst Essigsäure aus Opium, Morphinum bereitet, welches aus schönen, fast farblosen glänzenden Säulchen bestand, und nach meiner Meinung sehr reines Morphinum war. Es zeigte keine Reaction auf salzsaures Eisenoxid, und war in Aegkalisauge unauflöslich. In Aether löste es sich ziemlich leicht, doch bei weitem nicht so wie Choulant und Pettenkofer angaben (1 Theil in 8 Theilen heißen Aether) auf. Die Lösung schmeckte sehr bitter, reagirte jedoch

1) Dessens Magazin, März 1827.

nicht alkalisch. Also war diese vermeintliche Morphine nichts als Opian. — Es erregte dieses den Verdacht bei mir, daß viele Versuche über die Eigenschaften der Morphine mit Opian angestellt seyn möchten, und namentlich dessen Löslichkeit in Aether einer Berichtigung bedürfe.“ — So weit Geiger. Durch diese Worte wollen wir nur auf die Verwechslungen beider Substanzen aufmerksam machen.

Jetzt folgt eine Reihe von Versuchen, dahin zielend, den Unterschied zwischen beiden Körpern genauer anzugeben. Es wurde von dem Verfasser reine Morphine aus essigsaurem Morphinum in Wasser gelöst, dargestellt, indem Ammoniak hinzugesetzt, und der Niederschlag gut gewaschen und getrocknet wurde.

Das Opian wurde aus unreinem Morphinum mit Aether erhalten, indem derselbe damit erwärmt, geschüttelt, und die Solution filtrirt wurde. —

Uebrigens ergeben sich hier folgende Resultate:

- 1) Reines Morphinum schmeckt bitter, Opian ist geschmacklos.
- 2) Das Morphinum ist in ähnden Alkalien leicht löslich, Opian ist darin unlöslich.
- 3) Reines Morphinum, so wie essigsaures und wahrscheinlich alle übrigen Salze, sind in Aether fast oder ganz unauflöslich. — Opian erfordert vom kalten Aether von 0,725 G. ohngefähr 100, vom warmen 40 Theile zur Lösung.¹⁾ — Beide Eigenschaften geben also leichte Mittel an die Hand, Opian vom Morphinum zu trennen, und Letzteres rein zu erhalten. —
- 4) Morphinum löst sich in Essigsäure leicht auf, auch trübt sich die Lösung nicht beim Verdünnen mit Wasser. Durch das Verdampfen in gelinder Wärme wird die überschüssige

1) Vergleiche weiter unten Wittstock's Beobachtungen.

Essigsäure verjagt, es bleibt leicht lösliches neutrales essigsaures Morphinum, welches nur durch wiederholtes Lösen und Verdampfen partiell zerlegt wird. — Opian löst sich ebenfalls leicht in Essigsäure auf, beim Verdünnen mit Wasser bleibt die Auflösung hell, nur beim Verdampfen entweicht leicht alle Essigsäure, und es bleibt geschmackloses, unlösliches Opian zurück.

- 5) In kalter concentrirter Salzsäure ist Morphinum nicht merklich auflöslich, beim Verdünnen mit vielem Wasser entsteht aber Auflösung. Durch wiederholtes Verdampfen wird die überschüssige Salzsäure verjagt, es bleibt neutrales salzsaures Morphinum, leicht kristallisirbar und leicht löslich in Wasser. Opian ist sehr leicht lösbar in Salzsäure, die Lösung schmeckt sehr bitter, trübt sich nicht im Wasser, trocknet beim Verdampfen zu einer durchsichtigen gummiartigen Masse ein, die leicht löslich ist, und durch wiederholtes Verdampfen ihre Salzsäure nicht fahren läßt. Die Verbindung ist geruchlos, reagirt aber stark sauer.
- 6) Die geistige Lösung des reinen Morphinums reagirt beträchtlich alkalisch, nicht die vom Opian.
- 7) Morphinum, so wie die salzartigen Verbindungen erleiden durch salzsaures Eisenoxid eine Farbenveränderung. Geiger hat auf diese Weise mehrere von Robinet angegebene Charaktere bestätigt, dem zufolge sich beide Substanzen leicht unterscheiden lassen, und nun die Verwechslung verschwinden wird. Derselbe schlägt als das einfachste Trennungsmittel des Opians vom Morphinum den reinen, starken Aether vor, indem das Letztere zu wiederholten Malen warm damit behandelt wird, um alles Opian zu entfernen. —

Ich habe kürzlich Gelegenheit gehabt, beide Substanzen, in einer vorzüglichen Reinheit dargestellt, zu untersuchen. Die meinerseits mit den schneeweißen Morphinkristallen, und denen des Opians angestellten Untersuchungen lieferten als Resultate:

- 1) fand ich die leichte Lösbarkeit der Morphine und Unlösbarkeit des Opians in Alkalkalien.
- 2) Den bitteren Geschmack der Morphine und Geschmackslosigkeit des Opians.
- 3) Die Unlöslichkeit der Morphine und seiner Salze in Aether, dahingegen Opian leicht löslich erschien.
- 4) Die Lösbarkeit der Morphine und des Opians in Säuren, namentlich für Ersteres die Essig- und Salzsäure. Eben so habe ich bestätigt gefunden, daß die letztere Säure nicht in einem zu concentrirten Zustande angewandt werden darf. —
- 5) Ist die alkalische Reaction der Morphine in ihrer geistigen Lösung nur bei einer Verdünnung = 250 des Fluidums zu bemerken. Etwas der Morphine auf Curcumapapier gebracht, und mit wenigem Alkohol verrieben, liefert die Erscheinung deutlicher. — Bei der Markotine (Opian) fand dieselbe nicht statt.
- 6) Hinsichtlich der eigenthümlichen Reaction auf salzsaures Eisenoxid, theile ich noch Nachstehendes mit:
 - a. Wenn ein Theil der Morphine (jedoch in ihrem völlig reinen Zustande) mit 240 Theilen Alkohol verbunden ist, so kann die oben bemerkte blaue Färbung mit der Eisenslösung nur dann klar ans Licht treten, wenn der Flüssigkeit einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden, da sonst durch den Alkohol, indem derselbe der Eisensolution Wasser entzieht, ein Antheil des Eisenoxydes

oxides ausgeschieden bleibt, und in Form beträchtlicher
Flocken, sich ablagert. — Die verdünnte Salzsäure
verhindert dasselbe, zuerst entsteht eine grünlichblaue
Färbung, doch nach mehreren Stunden wird dieselbe
intensiver. In der Regel ist man der dreifachen Menge
der angewandten Morphine vom Eisensalze benöthiget.

Die blaue Färbung erfolgt auch bei der gleichen Ver-
dünnung des Alkohols mit reinem Wasser, dann jedoch
später.

b) Eben so verhalten sich die verschiedenen, namentlich essig-
salz- kesssauren Morphinsalze. —

c. Aber abweichend ist die Erscheinung, wenn der Morphine
noch Opian beigemengt ist (nämlich im Verhältnisse wie
im Opium), die Reaction verschwindet oder wird be-
merkbar verringert werden.

d. Auf gleiche Weise wirkt der Extractiv- und Harzstoff des
Opiums und ähnlicher Erzeugnisse. Es wird in diesen
Fällen meistens vollkommenes Eisenoxid in voluminöser
Gestalt abgeschieden. —

In allen diesen Fällen scheint mir nie eine Zersetzung
der Morphine in ihre bildenden Bestandtheile zu erfol-
gen; denn man ist im Stande, indem die blaue eisen-
haltige Morphinflüssigkeit mit Ammoniak behandelt wird,
aus dem Niederschlage durch Alkohol wiederum Mor-
phine zu extrahiren, obgleich das salzsaure Eisenoxid im
Ueberschuß angewendet wurde. —

7) Platin- Quecksilber- Goldlösung und ähnliche Verbindun-
gen scheinen auf die geistige Morphininlösung, so auch
auf Morphinsalze, keine besondere Einwirkung anzudeuten.

8) Im Ueberschusse zugesetzte Essigsäure erzeugte mit der
alkoholischen Morphininlösung eine bräunliche Färbung nach

einiger Zeit. — Ueberhaupt scheint mir bei weniger
Achtsamkeit auf die Zubereitung des essigsauren Salzes,
hier leicht ein Antheil Essigsäure zersetzt werden zu können.

9) Bewirkt Salpetersäure mit reiner Morphine eine rothe
ins Orange übergehende Farbe, dagegen mit Opian nur
eine gelbliche Färbung in nicht erhitztem Zustande.

10) Ein sehr sicheres Unterscheidungsmittel der Morphine von
der Narcotine, scheint mir auch noch in der Reaction mit-
telst verdünnter Hydrochlorsäure zu bestehen. Dieses ist
in der That sehr in die Augen fallend. Demzufolge:

a. Vermenge man einige Gran der Morphine auf einem
Uhrgläschen mit der sechsfachen Quantität der verdünn-
ten Hydrochlorsäure, ohne Zutritt von Wärme. Schon
nach einigen Minuten wird man gleichsam eine Coagu-
lation der Masse bemerken, und sich die Flüssigkeit zu
festen prismatischen Kristallen von salzsaurer Morphine
gestalten. —

b. Eine ähnliche Operation mit der Narcotine vorgenommen,
wird ein entgegengesetztes Resultat erscheinen lassen, in-
dem die ganze Masse flüssig bleibt, und nur nach all-
mählicher Verdunstung kristallinisch körnig erscheint.

c. Sind endlich beide Substanzen mit einander vermengt,
so wird nach Maßgabe derselben entweder durch die
Morphine eine größere festere, oder durch die Narko-
tine flüssigere Masse erzeugt werden.

11) Wittstock widerspricht der von Dublanc angegebenen
Entdeckungsart der Morphine durch Galläpfelinfusion
(wobei Gerbestoff thätig wirkt), wodurch selbst $\frac{1}{1000}$
durch Trübung angezeigt werden sollte. Trübungen ent-
stehen nach Wittstock nicht mit Morphine oder deren
Salzen, sondern nur wenn Narcotine zugegen war. Ich

habe dies gleichfalls bestätigt gefunden, und man darf bei einer so allgemein verbreiteten Eigenschaft sich auf ein so unsicheres Reagens nicht verlassen. —

Die obengedachte Reaction auf Eisensolution hört jedoch sehr leicht auf, oder ist nicht zu bemerken, wenn abstringirende vegetabilische Stoffe, selbst Kaffee-, Thee-Absud, gewisse fettartige Fleischspeisen, mehrlartiges Gemüse u. s. w. vorhanden sind.

Man muß daher stets darauf bedacht seyn, die Morphine aus ihren Verbindungen jedesmal zuerst im reinen (isolirten) Zustande abzuscheiden, und nun die Versuche zu unternehmen. Dasselbe gilt auch, wenn die Vergiftung mit irgend einer Opiumtinctur vorgenommen wurde. Diese Darstellung der Substanz selbst ist höchst nothwendig.

Ich habe verschiedentlich die Opiumtinctur in manchen Verhältnissen mit einem Gemenge verschiedener Speisen, die mir besonders der Ausmittelung als mechanisch hinderlich erschienen, vermischt, und nach einiger Zeit, wenn die Masse einen säuerlichen Geruch entwickelte, die Auffindung der Morphine und Melonsäure vorgenommen (vergl. auch oben Melonsäure, wobei ich mehreres anführte).

In dem Falle der Vergiftung mit Opiumtinctur, möchte ich vorschlagen, sowohl die Substanz der inneren Theile; bei der Obduction, wie auch durch das Erbrechen erhalten, zuerst auf einer Leinwand von den flüssigen Theilen zu trennen, und hierauf wiederholt mit reinem kaltem Wasser auszusüßen. Ist die säuerliche Gährung noch nicht eingetreten, so könnte vielleicht in mehreren Fällen ein specifischer Geruch des Opiums (wenn die Vergiftung durch dieses und nicht durch Morphinsalze geschah), in wenigen Fällen die oft täuschende Farbe einen Beitrag zur Erkennung der Substanz liefern. So auch wohl der eigenthümliche vorherrschende Geschmack nach eingetretener

säuerlicher Gährung. Diese letztere verjagt übrigens schnell den specifischen Geruch desselben.

1) Man schreitet jetzt dazu, die erhaltenen Flüssigkeiten bis zum geringen Ueberschuß mit Essigsäure zu versetzen, und hierauf gelinde zu verdunsten, wobei in manchen Fällen sich flockenartige fremde Substanzen der Speise *rc.*, abscheiden werden. — Dieses Fluidum wird abermals filtrirt, und nun mit Ammoniak bis zum Ueberschuß versetzt, so auch der erhaltene körnerartige Niederschlag durchs Filter gewonnen, ausgefüßt u. s. w. Es ist die Morphine und Narfotine (wenn Opiumtinctur angewandt worden ist sodann diese noch mit einigen andern heterogenen Substanzen verunreinigt.) —

Man reinigt diese Substanz durch wiederholte Behandlung mit Alkohol, Filtration und Kristallisation, und scheidet nach bereits bemerkter Methode, die Narfotine vom Morphem durch die Behandlung mit Aether.

So auch prüft man mit den obenangegebenen Reagentien die Natur der Morphine zu ihrer unzweifelhaften Bestimmung.

Die durchfiltrirte ammoniakhaltige Flüssigkeit wird wiederum etwas eingedunstet und filtrirt, hierauf mit salpetersaurer Barytlösung versetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser ausgefüßte und getrocknete Körper ist mekonsaurer Baryt. Er wird mit Wasser verdünnt, und in einer Phiole mit Schwefelsäure im geringen Ueberschuß nach und nach erhitzt, wobei schwefelsaurer Baryt zurückbleibt, jedoch die abermals filtrirte Flüssigkeit die verdünnte leicht lösbare Mekonsäure enthält, welche durch Verdunstung und Kristallisation in dunkel gefärbten kristallinischen

Anhäufungen erhalten, und durch gelinde Sublimation gereinigt werden kann.

Uebrigens sind ihre Eigenschaften zu charakteristisch, als daß hier ein Irrthum veranlaßt werden könnte. Ich habe oben unter der Rubrik *Mekonsäure* das Nähere angeführt. —

Das Opium in seinem gelösten Zustande, und bei bedeutender Verdünnung, ist schon im Stande, durch salzsaure Eisenoxydlösung, wiewohl im minderen Grade wie bei der Mekonsäure, röthlich-braune Trübungen zu veranlassen. Man kann dieses Verfahren daher auch als Gegenbeweis zur Bestätigung beibehalten. Dieses Verhalten bleibt sich in mehreren Speisen, (wenn nicht gerade Tannin vorhanden war) auch in der Hauptsache gleich. —

Das Verhalten der Mekonsäure gegen die bei ihrer Beschreibung angeführten Reagentien, giebt vorzugsweise einen unumstößlichen Beweis für die Gegenwart des Opiums, so auch vielleicht der Morphine. — Das Eine kann als Beweismittel für das Andere dienen.

2. Wenn vielleicht in der auf der Leinwand verbliebenen Substanz Morphine zurückblieb, veranlaßt durch im Magen befindliche kalische Stoffe u. s. w. (oder auch Morphinsalze vorhanden waren), welche eine Trennung des alkaloidischen Stoffes aus seinen Salzen oder dem gelösten Opium geschehen ließen, so würden dieselben ebenfalls einer Behandlung mit Essigsäure unterworfen, am zweckmäßigsten bei Erwärmung und Digestion, und hierauf wie bekannt die Flüssigkeit nach der Filtration mit Ammoniak zersetzt, und durch Behandlung mit Alkohol u. s. w. die Morphine getrennt. —

Die Mekonsäure wird sich in den meisten Fällen in der Flüssigkeit ad 1) vorfinden. —

Wenn übrigens der Inhalt des Magens, der Contenta u. s. w. (welche Letztere jedesmal gut auszuwaschen sind) schon in säuerliche Gährung überging, und bei Anwesenheit eines Kalis auch die saure Reaction wahrgenommen werden kann, so dürfte die Morphine jedesmal in dem erst angezeigten Falle als gegenwärtig erachtet werden. —

Die Narkotine wird leicht den angezeigten Eigenschaften gemäß erkannt werden können. Für sich möchte sie weniger als Mittel zur Vergiftung benutzt werden. — Da das Opium gewissermaßen in einer größern Menge benutzt wird, so werden die genannten Substanzen ohne Schwierigkeiten darzustellen seyn. —

§. 90.

Ob bei den Vergiftungen mit Opium oder der Morphine, es auch nothwendig sey, andere Substanzen, wie die in den Verdauungswerkzeugen befindlichen, zu untersuchen, geht neuerdings aus mehreren Beobachtungen geachteter Chemiker deutlich hervor. —

Dublanc *) untersuchte den Harn und das Blut einer Patientin, welche häufig essigsaure Morphine genossen hatte. Es wurde der nach 24 Stunden abgelagerte Blutkuchen, eine halbe Stunde lang mit Wasser und $\frac{1}{10}$ des Gewichtes von demselben Schwefelsäure gelinde gekocht, die Flüssigkeit filtrirt, und nach nicht völliger Sättigung der überschüssigen Säure durch kohlensauren Kalk fast zur Trockniß verdunstet. Der erhaltene Rückstand wurde nun in einer geringen Menge Wasser zer-

1) Journal de Chimie medicale. T. II. 267.

theilt, die abfiltrirte Lösung, die das Morphin enthalten mußte, mit kohlensaurem Kalk im Ueberschuß versetzt, der Rückstand auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und nach dem Austrocknen mit Alkohol behandelt. Es war jedoch kein Morphin vorhanden; eben so wenig zeigte das Blutwasser bei ähnlicher Behandlung einen Gehalt der gedachten Substanz.

Der Harn wurde mit Bittererde gekocht, der Niederschlag nach dem Ausfüßen und Trocknen mit Alkohol behandelt, und die alkoholische Lösung zur Trockniß verdunstet. Auch hier war kein Morphin aufzufinden. —

Es ist übrigens auch bei vorkommenden Fällen dieser Punct zu berücksichtigen.

§. 91.

Ein schwieriger Fall der gerichtlichen Medicin dürfte die Ausmittelung des Opiums oder seiner Stoffe seyn, wenn vielleicht kleinen Kindern Dosen von Syrupus opiatus, oder auch der früher bekannte Syrupus Diacodii gegeben wurde. Der Erstere wird bekanntlich aus Saft und Opium gemischt, Letzterer jedoch aus einer Infusion der Mohnköpfe bereitet. Beide können, dies lehrt das ärztliche Zeugniß, nachtheilige Wirkungen hervorbringen. —

Bei einer Vergiftung in B. (bereits im Jahre 1811), veranlaßt durch Syrupus Diacodii bei einem, einige Monate alten Kinde, indem demselben vor Schlafengehen wiederholt ein Theelöffel gereicht worden, so daß es bald starb, wurde am folgenden Tage die Section vollführt und dem Dr. W., dem ich Assistenz leistete, der Inhalt des Magens zugesandt. Es schien säuerliche Gährung eingetreten zu seyn und zugleich war coagulirte Milch vorhanden. Uebrigens war durch Geruch und Geschmack nichts fremdartiges Giftiges vorzufinden, so auch blieben Reagentien, kunstmäßig angewandt, u. s. w. unwirksam.

Daß jener Saft gegeben war, wußte man, jedoch fehlte es damaliger Zeit auch an Prüfungsmitteln, und einer näheren Erkenntniß der opiatifchen Beimischungen. ¹⁾

Ich habe verschiedentlich die einheimischen Mohnköpfe auf Morphingehalt u. s. w. untersucht, und stimme hier mit den Erfahrungen verschiedener Chemiker überein, daß die unreifen Saamenkapseln der einheimischen Mohnköpfe, namentlich *Papaver somniferum*, *P. orientale* allerdings Morphin und Mekonsäure enthalten.

Diejenigen, welche hier besonders Beobachtungen anstellten, waren Dr. Lindbergson ²⁾, Ladibert ³⁾, Trommsdorff ⁴⁾, Petit. ⁵⁾ Dieser Letztere hatte bedeutende Procente an Morphin erhalten.

Die an der Pflanze getrockneten Mohnköpfe haben mir unter verschiedenen Verhältnissen nie Morphine geliefert, sondern nur die grünen, vor der Reife abgepflückten Saamenkapseln, und sodann rasch in der Sonnenwärme getrockneten; daher dieses beim Einsammeln wohl zu berücksichtigen ist. —

Ich habe unter mannichfaltiger Abänderung Absude mit mehrlartigen Milchspeisen vermengt, und nun nach oben bemerkter Vorschrift die Flüssigkeit getrennt, wobei in der Regel, na-

1) Ich habe unten bemerkt, daß ich in schon getrockneten Mohnköpfen (d. h. an der Pflanze) keine Morphine vorfand, daher dieselben vor der völligen Reife zu sammeln seyn dürften.

2) Kongl. Vetenskaps acad. Namtsigr. 1822.

3) Journal de pharmacie. X. 89.

4) Journal der Pharmacie. 5. Bd. 1. St. (Amerk. S. 84.)

5) Journal de pharmacie. Août. 1827. Auch in Geigers Magazin. Mai 1827.

mentlich bei der Milch, ein Zusatz von Essigsäure und Erwärmung u. s. w. statt finden muß. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Talkerde eingedunstet, und der Rückstand bekannterweise mit Alkohol behandelt. Hier wurden bei einigen Drachmen abgekochter Mohnköpfe noch keine Spuren kristallinischen Morphins auf einem Uhrglase bei der Verdunstung wahrgenommen. —

Einige Tropfen Opiumtinctur möchten allerdings wohl schwierig zu entdecken seyn. —

Die Meconsäure wird in der Abkochung der Saamenkapseln des Mohns nicht so vom salzsauren Eisenoxide angezeigt, wie in der Opiumtinctur. —

§. 92.

Wir können auch hier noch der Versuche von Künze erwähnen, denen zufolge die physiologische Anwendung der durch die chemischen Operationen erhaltenen Substanzen, wenigstens im Allgemeinen, auf ihre narotische Natur u. s. w. schließen läßt. Sie gehen dahin aus, daß der abgeschiedene Stoff mit Hülfe eines kleinen Pinsels auf die Pupille gebracht wird, um durch die Erweiterung derselben zu fernern Schlüssen Veranlassung zu geben, ob eine narotische Substanz vorhanden war.

§. 93.

Brucine. Diese der Strychnine einigermaßen verwandte Substanz ist nicht minder in neueren Zeiten der Gegenstand wissenschaftlicher Forschungen gewesen. Es ist bereits dieselbe bei der Strychnine und den Upas-Giften erwähnt worden, wie sie einen häufigen Begleiter jener Substanzen ausmacht, und ebenfalls von sehr schädlichen Folgen für die thierische Deconomie erscheint. —

Dieser Stoff wurde von Pelletier und Caventou

in der falschen Augusturarinde, *Brucea antidysenterica* ¹⁾,
entdeckt, und zwar an Gallusäure gebunden. So auch später:
hin nebst dem Strychnin in den Brechnüssen, der Ignatius-
bohne, dem Upas tienté.

§. 94.

Wir müssen zuvörderst der falschen Augusturarinde eine
besondere Aufmerksamkeit widmen, da Vergiftungen mit Bru-
cine am häufigsten durch dieselbe vorkommen können.

Uebrigens erwähnen wir nicht die zahlreichen von Dr. Filz,
Emmert &c. angestellten physiologischen Beobachtungen, sondern
nur, was besonders in chemischer Hinsicht berücksichtigungs-
werth ist. —

Die physischen Kennzeichen beider Rinden sind schon viel-
fach verhandelt. Die unächte Augusturarinde zeichnet sich haupt-
sächlich durch das Rindengeflechte aus rostfarbenen warzenähn-
lichen Erhabenheiten, das mehr schwärzliche Ansehen aus.
Der Geschmack ist mehr widrig, bitterlich, scharf, wenig gewürz-
haft. Das Pulver, durch die benannten rostfarbenen Ausschläge,
mehr hellgelb, statt daß die ächte Augusturarinde citrongelb ist.
Dieses gehört jedoch mehr dem Forum der Pharmacologie an.

In chemischer Beziehung ist der Unterschied sehr auffallend,
und hier muß bei Vergiftungen, wenn nichts mehr vom Cor-
pus delicti zu erlangen gewesen, sogleich besondere Rücksicht
genommen werden. Ich habe hier verschiedene Versuche, Ver-
giftungen mit Nahrungsmitteln u. s. w. angestellt, um die
Gegenwart der falschen Augusturarinde auf eine genügende
Weise darzuthun.

1) Schweiggers Journal. Jahrg. 28. S. 52.
Silberts Annalen. 1819. 3 St.
Berliner Jahrbuch. 24. 1. S. 156.

§. 95.

Wir wollen zuvörderst an und für sich das Verhalten beider Rinden berücksichtigen, wenn dieselben einer Abkochung unterworfen wurden.

Das Ansehen beider Absude ist sehr verschieden. Bei der unächten schwärzlich-braun, bei der ächten citronengelb. Auch die Infusion behielt diese Nuancen bei. Die Erstere läßt einen häufigen, schwärzlich-grünen Bodensatz fallen, und besitzt einen höchst widerlichen, eckelhaften Geschmack. Die Abkochung der ächten sondert einen citronengelben Niederschlag ab. — Alles dieses nach dem Erkalten der Flüssigkeiten.

Ich habe diese Absude möglichst (stets mit reinem Wasser) verdünnt, und nun nachstehende Prüfungsmittel angewandt, wobei ich bemerke, daß die falsche Rinde mit A., im Gegensatz der ächten durch B., bezeichnet werden soll.

1) Die Flüssigkeit von A. erhielt durch die Eisensalze eine grün-schwärzliche Färbung, aus welcher späterhin ein Niederschlag ähnlicher Farbe sich absonderte. Bei der ächten (so wie auch Pfa ff bemerkt) wird eine dunkle rosenfarbene Trübung erzeugt, aus welcher sich (wie Geiger bemerkt) ein weißlich-grauer Niederschlag absondert¹⁾. Die Salpetersäure bewirkt sodann eine Lösung, wenn die Abkochung vorher, ehe das Prüfungsmittel angewandt war, (nämlich bei a.) filtrirt wurde. —

2) Wird durch Kalien die Flüssigkeit von A. mehr aufgeheilt und bräunlicher, diejenige von B. dagegen klar und mehr mit der Farbe des gelösten chromsauren Kalis begabt. —

3) Gallustinctur erzeugt bei A. einen aschgrauen Niederschlag, dagegen bei B. einen mehr gelblichen. —

1) Vergleiche auch D u l k Pharmacopde. C. 75.

- 4) Essigsaures Blei bewirkt bei A. einen flockig bräunlichen Niederschlag, dagegen bei B. einen gelblich-grauen. —
- 5) Salpetersaures Quecksilberoxidul bei A. einen bräunlichen Niederschlag, bei B. ist derselbe mehr voluminös, grau gelblich.
- 6) Zinnchlorür erzeugt bei A. einen bräunlichen Niederschlag, bei B. hingegen einen häufig hellgelben. Dieses Prüfungsmittel scheint mir höchst beachtungswerth zu seyn. —
- 7) Salpetersäure bewirkt bei A. augenblicklich eine dunkelröthliche Färbung, dahingegen bei B. eine etwas hellgelbere Farbe.
- 8) Kleeensaures Ammoniak bei A. einen bedeutenden weißlichen Niederschlag.

Die Reaktionen der geistigen Tincturen beider Rinden bleiben sich mit den genannten Prüfungsmitteln in der Hauptsache gleich. —

Durch Zusatz mancher abstringirender Pflanzenkörper, so auch eiweißstoffhaltiger thierischer Substanzen, des thierischen Weins, der Osmazome, sind die Veränderungen unvermeidlich, da namentlich die metallischen Salze häufig durch jene zersetzt werden. Es dürfte daher bei einer ausgebrochenen, oder durch Obduction erhaltenen Flüssigkeit, in welcher falsche Augustura vermuthet wird, nicht nach gewöhnlicher Art, sondern abweichend verfahren werden. Dies Verfahren gilt auch wohl für andere ähnlich wirkende Körper.

§. 96.

Hier wären vorzüglich zwei Bedingungen zu berücksichtigen:

- 1) Vermuthet man, daß die Vergiftung durch Augusturarinde in Substanz (als Pulver) geschehen ist, oder

2) könnte dieselbe durch concentrirte Infusion oder Abkochung statt finden?

§. 97.

In dem zuerst angezeigten Falle sammelt man die gänzliche Masse, und sucht durch ein mechanisches Schlemmen u. s. w. die feinem Theile von der andern Flüssigkeit zu trennen. Beide hebt man zur besondern Untersuchung auf.

Die Flüssigkeit (welche wir als x bezeichnen wollen) wird mit einem geringen Ueberschusse an Salzsäure versetzt und unter Zugabe von reinem Wasser im Porcellangefäße einigemal zum Sieden gebracht, und nun die Ueberbleibsel vielleicht noch nicht verdaueter Speisen, vermittelst des Filtrums abgesondert. Die so filtrirte Flüssigkeit wird durch abermalige Verdunstung möglichst zur Concentration gebracht und von Neuem filtrirt. Sie wird in 2 Theile (I. und II.) gebracht und nun davon I. einer Untersuchung in physicalisch-chemischer Beziehung mit den oben gedachten Reagentien unterworfen, wobei hauptsächlich die Versuche mit Eisensalzen, Zinnchlorür und Salpetersäure nicht außer Acht zu setzen sind, da diese Wirkung mehr eigenthümlich ist. —

Dann wird die andere Hälfte (X. II.) bei gelindem Feuer vorsichtig zur Trockniß verdunstet, und das erhaltene Extract wiederholt in einer gelinden Wärme mit Alkohol behandelt, dem etwas Wasser (bis zu 65° Richter) zugesetzt wird. Die filtrirten Lösungen werden mit Bittererde in der Wärme behandelt, um das salzsaure Brucin zu zersetzen und dieses Fluidum abermals zur Trockniß behutsam eingedunstet, sodann mit wenigem Wasser versetzt, um die leicht lösliche salzsaure Magnesia von der schwer löslichen Brucine zu trennen, welche Letztere auf dem Filter mit wenigem Wasser nachgesüßt wird. Als Rückstand bleibt Brucine und etwas überschüssige Tasserde. Durch

die Behandlung mit Alkohol kann die Brucine weggeschafft werden, während die Talkerde zurückbleibt. Die Eigenschaften dieses Alkaloïds erfieht man weiter unten.

Ich habe oben die Behandlung des Extractes mit wäßrigem Weingeiste desfalls in Vorschlag gebracht, indem bei der Verdampfung des Rückstandes sehr leicht ein Antheil Salzsäure aus der salzsauren Brucine losgerissen wird, die nun im freien Zustande zurückbleibt. — Hier würde denn der Antheil Alkohol kräftiger wirken. —

Wir finden die charakteristischen Eigenschaften in chemischer Beziehung bei der falschen Augusturarinde hauptsächlich von der Gegenwart der Brucine abhängig. —

§. 98.

Die durch das Schlemmen u. s. w. erhaltenen feinen Theile werden sorgfältig schon physisch betrachtet, ob sie als Augusturapulver zu bezeichnen sind. Außerdem wird ein geringer Theil davon der Abkochung unterworfen, und so die Eigenschaften mit den obengenannten Prüfungsmitteln näher ermittelt.

Der größere Theil des rückständigen Pulvers wird möglichst zur Darstellung der Brucine benutzt. Man erreicht hier seinen Zweck vortheilhaft, wenn folgender Weg eingeschlagen wird:

Zuerst befreit man das Pulver durch eine wiederholte Digestion mit Aether, möglichst von der fettartigen Substanz, und erschöpft hierauf den Rückstand durch die Behandlung mit Alkohol in der Wärme. Man dampft die Auszüge ab, und löst das geistige Extract in Wasser auf. Da dieses mit Farbstoff der Augusturarinde versehen ist, so wird durch behutsames Zusetzen einer Lösung von essigsaurem Blei, der mit dem Letztern sich vereinigende Farbstoff getrennt, abermals filtrirt, und aus der Flüssigkeit das etwa überschüssig hinzugekommene Blei

salz n
Erwän
die St
freier
niß v
gering
wird
stand
seht, i
die da
stallfor
dieser
(wohin
auch n
wieder
gereini
Eigens
einer
den dü
1) 2
n
F
fi
2) 2
U
d

salz mit Schwefelwasserstoffgas entfernt, und nun nach gelinder Erwärmung abermals die Flüssigkeit filtrirt. Man zersetzt nun die Flüssigkeit mit Magnesia, und scheidet so die Brucine nebst freier Magnesia ab, wobei jedoch auch die Flüssigkeit zur Trockniß verdunstet wird. Das lösliche Bittersalz kann durch eine geringe Menge Wasser weggeschafft werden; aus dem Rückstand wird sodann durch Alkohol die Brucine in einen gelbsten Zustand gebracht und durch Verdunstung so in Kristallform versetzt, daß sich nach einiger Zeit fettähnliche Tropfen absondern, die dann, mit Wasser übergossen, nach mehreren Tagen Kristallform annehmen. —

Man kann, da es wohl noch mit Farbestoff versehen ist, diesen davon scheiden, indem es wiederholt mit Säuren gelöst (wohin auch eine Methode mit Klee säure gehört) wird, dann auch mit Magnesia die binaire Verbindung zersetzt und so stets wieder mit Alkohol nach oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln gereinigt werden kann. — Das Brucin hat so hervorstechende Eigenschaften, daß dasselbe gleichsam als Corpus delicti bei einer Vergiftung mit jener Rinde in Anspruch genommen werden dürfte.

§. 99.

War eine Vergiftung mit concentrirter Abkochung der falschen Augusturarinde vorgenommen, so ist hier zu berücksichtigen:

- 1) Wird eine der durch Verdampfen concentrirten Flüssigkeiten, welche einen geringen Zusatz von Salzsäure enthielt, der Filtration unterworfen, um die festen Substanzen u. s. w. zu trennen, und hierauf diese mit den gedachten Reagentien näher erforscht. —
- 2) Wird ein anderer Theil eben so bearbeitet, wie oben zur Auffindung der Brucine bei der Flüssigkeit oder Substanz des Magens, welche vielleicht noch Pulver der Rinde ent-

halten konnte, oder ein Extract dieser Lekttern, angegeben worden ist. —

Die Eigenschaften der Brucine bestehen nun hauptsächlich in nachfolgenden:

- 1) Als characteristisch theilt es diejenige mit der Morphine, Strychnine, durch concentrirte Salpetersäure gefärbt zu werden. Uebrigens fällt die Färbung bei der Brucine stets mehr dunkelroth, wie bei den übrigen Alkaloiden der Fall ist, aus. Auch bewirkt Schwefelwasserstoffgas, Zinnchlorür, schwefligte Säure, eine Entfärbung. —
- 2) Dann als ganz eigenthümlich erscheint die Probe mit dem Zinnchlorür. Man benezt mit einigen Tropfen Salpetersäure auf einem Uhrgläschen die Brucine, und erhitzt die Substanz. Die früher blutröthliche Färbung wird nach und nach mehr gelblich werden, und nun durch einen Tropfen hinzugesetzten Zinnchlorürs plötzlich eine schöne violette Färbung erhalten. Diese Eigenschaft theilt kein anderes Alkaloid, und sie ist daher als Haupterkennungszeichen zu betrachten¹⁾.
- 3) Das Brucin krystallisirt in prismatischer Form, besitzt eine weiße Farbe, einen starken bitteren Geschmack, und wird bei erhöhter Temperatur nach Art der stickstoffhaltigen Pflanzenkörper zersezt. —
- 4) Es ist wenig lösbar in Wasser, erfordert 850 Theile kaltes und 500 Theile kochendes. Der Alkohol löst es leicht. —
- 5) Mit Säuren bildet das Brucin theils neutrale, theils saure

1) Vergleiche auch Dulk Pharmacopde. S. 74. 1r Thl. Fenchners Repertorium. S. 447. 26.

saure Salze, von bitterm Geschmack, und meistens sich zu regelmäßigen Kristallen hinneigend, Morphin und Strychnin zersetzen dieselben, so auch Klee-saure Salze, und die bekannteren abstringirenden metallischen Verbindungen. —

- 6) Bei der Erhitzung des gelbsten salpetersauren Brucins habe ich ebenfalls bemerkt, daß die Dämpfe einen eigenthümlichen Geschmack besitzen.

§. 100.

Bei der Untersuchung des thierischen Blutes, möchte auf ähnliche Weise zu reagiren seyn, wie bei der Strychnine angegeben wird, wenn nämlich die Masse beträchtlich ist. —

Bei unmittelbarer Vergiftung durch Brucine, innerlich angewandt, dürfte es am zweckmäßigsten seyn, die erhaltene Substanz, in welcher der Stoff vermuthet wird, zuerst mit Wasser und weniger Salzsäure im Ueberschuß zu behandeln, auch die auf dem Filter zurückbleibenden Contenta mit durch jene Säure geschärftem Wasser nachzuspülen, die erhaltenen Flüssigkeiten gehörig durch Verdunstung einzuengen, und hierauf mit reiner Magnesia in der Wärme zu zersetzen, wie auch gelinde Alles zu verdunsten, und das rückbleibende trockene Pulver mittelst wenigem Wasser zur Begbringung der salpetersauren Magnesia zu behandeln, und den Rückstand sodann mit Alkohol in der Wärme, wobei die abgeschiedene Brucine sich lösen wird, und durch Verdunstung gewonnen werden kann u. s. w. Der äußere Gezeichnet bittere Geschmack der Contenta characterisirt schon die Brucine.

§. 101.

Die Picrotoxine oder das Cocculin wurde zuerst von Boullay in den Saamen von *Menispermum cocculi* auf-

gefunden und verschiedentlich verhandelt¹⁾. Die Darstellung geschah, daß die von der Schale befreiten Körner zerklüftet, und aus ihnen ein wäßriges Extract bereitet wird, und man dieses mit Alkohol in der Wärme auszieht. Die filtrirte geistige Flüssigkeit stellt man einige Zeit zur Abscheidung der fettartigen Substanz hin, filtrirt sie aufs Neue und verdunstet sie zur Trockniß. Der Rückstand, eine Verbindung der Picrotoxine mit Menispermensäure, Farbestoff und öligen Materien, wird mit Wasser verbreitet und mit dem sechsten Theile gebrannter Magnesia eingetrocknet, und hierauf wiederum mit Alkohol von 30° Beaumé extrahirt, bis dieser nichts Bitteres mehr auszieht. Die geistigen Lösungen werden mit Thierkohle behandelt, und geben durch Verdunsten und Kristallisiren (jedoch durch eine öftere Wiederholung) die Picrotoxine. — Nach Wittstock geschieht die Bereitung, indem man die enthülseten Beeren presst, sie sodann dreimal mit Alkohol von 0,835 auszieht, und diesen abdestillirt. Der Rückstand wird in destillirtem Wasser gelöst, das Del abgenommen, und nun die Flüssigkeit der Kristallisation ausgesetzt. Die Kristalle werden durch Lösung in Weingeist von 0,940 gereinigt. 6 Pfund Körner geben 3 Loth Picrotoxine.

§. 102.

Die Eigenschaften dieser Substanz sind:

- 1) Im reinen Zustande sind die Kristalle kleine vierseitige Prismen, nadel förmig, von weißer glänzender Farbe.

- 1) Dahin gehören namentlich:

Annales de chimie. LXXX. p. 209.

Journal de pharmacie. XI. p. 505.

Gilberts Annalen. LXIII. S. 315. 2c.

Wittstocks verbesserte Methode, weiter unten. — (Schubarths Chemje. 1827. S. 568. 2c.)

- 2) Ist der Geschmack bitterlich-scharf, ein Brennen im Gaumen hinterlassend, und gleichsam eine Lösung verursachend.
- 3) Der Alkohol löst es sehr leicht, so auch der Aether, wodurch es namentlich von der Strychnine, der es sonst in mehreren physischen Eigenschaften ähnlich ist, unterschieden werden kann.
- 4) Diese Lösungen zeigen nach Boullay auf geröthetem Lakmuspapier einige Reaction als Alkaloide, nach Wittstock nicht.
- 5) Die ähnden Kalien lösen es ebenfalls.
- 6) Mit Säuren erzeugt es, nach Boullay, bei Ueberschuß derselben, Salze, ebenfalls von einem sehr bitteren Geschmack, das Lakmuspapier röthend. Salze dieser Art lösen sich nur wenig im Wasser, leichter jedoch beim stetigen Ueberschuß der Säure.
- 7) Wittstock's Methode deutet übrigens darauf hin, daß diese Substanz eine amphotere Verbindung ist, da es aus der Extraction durch freiwillige Krystallisation, und nicht durch Hilfe von Alkalien, gewonnen wird.

Die Salpetersäure bewirkt im concentrirten Zustande eine dunklere mehr gelbe Farbe damit, und erzeugt bei der Verdunstung eine klebrige durchsichtige Masse, welche sich bei der stärkeren Erwärmung zersetzt.

§. 103.

Die wäßrigen Aufgüsse der Koffeelskörner besitzen noch einige für sich bemerkbare Eigenschaften. Eine Drachme derselben, mit 4 Unzen Wassers insundirt und filtrirt, ergab Folgendes:

- a. war die Farbe bräunlich gelb;
- b. der Geschmack scharf-bitterlich;

- c. wurde Faltnuspapier dadurch geröthet;
- d. erzeugte essigsaures Blei einen bräunlichen flockigen Niederschlag;
- e. salzsaures Eisenoxid erzeugte eine schwärzliche Färbung;
- f. Galläpfelinctur blieb unverändert;
- g. Kalien bewirkten nach und nach sich trennende Niederschläge und eine Erhöhung der bräunlichen Farbe;
- h. salzsaures Zinnoxidul erzeugte einen graulichen Niederschlag;
- i. salpetersaures Quecksilberoxidul wiederum einen aschgrauen, nach und nach (durch Reduction) schwärzer sich zeigenden Niederschlag.

§. 104.

Verschiedene Chemiker unter ihnen, Casaseca und Wittstock, rechnen die Picrotoxine nicht zu den alkaloidischen Substanzen, obgleich von Ersterem die Eigenschaft eingeräumt wird, daß sie mit Säuren Verbindungen eingehe ¹⁾. Uebrigens dürfte jedoch dasselbe eine Stelle unter den problematischen Alkaloiden vorerst einnehmen ²⁾. Die Ausmittelung dieses Stoffes bei Vergiftungen gehört gewiß zu den schwierigern Untersuchungen, und möchte nur bei mehr hinreichender Menge evident zu unternehmen seyn. Die sauerkleeßsaure Verbindung zeigt noch einige Eigenthümlichkeit, jene Säure löst die Picrotoxine am schnellsten auf und bildet dreiseitige Tafeln. —

§. 105.

Das Veratrin, auch wohl Sabadillin und Colchicin genannt, wurde fast gleichzeitig von den Chemikern, Meißner

1) Annales de chimie. XXX. 307.

2) Fechner's Repertorium etc. S. 525.

in Halle¹⁾, so auch Pelletier und Caventou in Paris, in den Saamen von *Veratrum sabadilla* aufgefunden. Uebrigens findet es sich auch noch reichhaltig in anderen Species von *Veratrum*, so wie in *Colchicum autumnale*.

Bei der Vergiftung mit einer dieser rohen Substanzen muß daher möglichst das Veratrin dargestellt werden.

Dieses findet im reinen Zustande aus den Saamen statt, wenn derselbe wiederholt mit siedendem Alkohol behandelt, die weingeisthaltige Tinctur verdunstet (oder durch Destillation concentrirt) sodann das Extract in kaltem Wasser gelöst, filtrirt, und nun das sabadillaure Veratrin mit essigsaurem Bleioxide zersetzt wird, wobei die Säure mit dem Bleioxide getrennt wird, in der überstehenden Flüssigkeit jedoch essigsaures Veratrin mit überschüssigem Bleisalze verbleibt, welches durch Schwefelwasserstoffgas hinweggeschafft werden kann.

Die abermals filtrirte Flüssigkeit wird durch Verdunstung mehr concentrirt, sodann mit Magnesia behandelt und von Neuem filtrirt. Der abfiltrirte Rückstand wird nach dem Trocknen mit siedendem Alkohol behandelt, und liefert bei der Verdunstung das nicht kristallinische, sondern pulverartige Veratrin, welches durch wiederholte Lösungen und Fällung aus denselben u. gereinigt werden kann. —

Seine Eigenschaften sind hauptsächlich nachfolgende :

- 1) Es ist weiß im reinen Zustande, sonst mehr gelblich, geruchlos, von brennend scharfem Geschmack, ein heftiges Niesen, in die Geruchsnerven gebracht, erregend.
- 2) Kaltes Wasser löst es nur in sehr geringer Menge, siedendes Wasser $\frac{1}{1000}$ seines Gewichts davon auf.

5) Schweiggers Journal. XXV. S. 277.; auch Trommsdorffs Journal.

- 3) Alkohol löst es in beträchtlicher Menge auf. Aether wirkt minder lösend.
- 4) Die Säuren bilden damit neutrale Salze und lösen es sehr leicht auf.
- 5) Unter ihnen erzeugt die Schwefelsäure, mit Ueberschuß der Säure, ein mehr kristallinisches Salz, dahingegen die meisten derselben bei der Verdunstung nur eine gummiähnliche Substanz zurücklassen.
- 6) Die alkoholische Lösung zeigt auf geröthetem Lakmuspapier alkalische Reaction.
- 7) Die Salpetersäure erzeugt mit dem Veratrin in der Wärme eine durch die Verdunstung gelbliche, sehr bittere Masse, doch im Wasser lösbar und durch die Alkalien in lamellenartigen Flocken das Veratrin abscheidend. Diese geschiedene Substanz ist stets gelblich gefärbt, enthält bedeutend Stickstoff, der Salpetersäure meistens entnommen. Wir finden auch hier die Eigenschaft nicht vor, wie bei der Morphine, Brucine und Strychnine, mit der concentrirten Salpetersäure eine röthliche Färbung zu erzeugen. —

Uebrigens ist die salpetersaure Verbindung mit Ueberschuß der Säure dem Welte'schen Bitter analog. Sie trennt sich aus der Lösung in blätterartiger Form, und verpufft auf glühende Kohlen geworfen. —

- 8) Bei einer Temperatur $+ 50^{\circ}$ R. zerfließt das Veratrin gleichsam wie Wachs und gerinnt in der Kälte zu einer durchsichtigen häutigen Masse. Der Destillation im freien Feuer ausgesetzt, wird es zerlegt, bildet Wasser, Del, und hinterläßt eine voluminöse Kohle. Nach Dumas und Pelletier enthält es gegen 5 p. c. Stickstoff. —

§. 106.

Bei Berücksichtigung des Veratrin und Helleborins können wir nicht umhin, auch noch einige Beobachtungen über das Verhalten der Auszüge der weißen und schwarzen Nießwurzel zu liefern. Es ist bekannt, daß die wäßrigen Absude wiederholt im gemeinen Leben zur Vertreibung der Hautaus schläge angewandt werden. Außerdem könnte bei Vergiftungen davon Gebrauch gemacht werden. —

Die Auszüge beider Wurzeln, A. der weißen, und B. der schwarzen Nießwurzel, wurden aus \mathfrak{J} auf 4 Unzen reinen Wassers veranstaltet. —

- 1) War der Geschmack von A. mehr schärfer, wie der mehr bitterlich-abstringirende von B.
- 2) Ergaben sich in beiden Fällen keine sichtbare Reactionen auf alkalische Stoffe.
- 3) Essigsaures Blei erzeugte bei A. momentan einen weißlichen Niederschlag. Bei B. mehr dunkler.
- 4) Salzsäures Eisenoxid bei A. sogleich eine Veränderung der Farbe ins Bräunliche. Bei B. blieb die Flüssigkeit unverändert.
- 5) Galläpfeltinctur erzeugte bei A. eine weißliche Trübung, bei B. mehr dunkler gefärbt. In beiden Fällen schieden sich nach längerer Zeit voluminöse Niederschläge ab.
- 6) Kalien bewirkten bei A. eine Veränderung der Farbe ins Bräunliche. Bei B. verhielten sie sich neutral.
- 7) Lakmuspapier wurde durch A. geröthet, B. verhielt sich neutral.
- 8) Zinnchlorür erzeugte bei A. sofortige Trübung. Bei B. einen graulichen Niederschlag.
- 9) Salpetersaures Quecksilber bewirkte zuerst eine Trübung,

späterhin einen sich ablagernden graulich-schwarzen Niederschlag bei A. Mehr aschgrau Legterer bei B.

- | | |
|---------------------------|--|
| 10) Salpetersaures Silber | } verhielten sich in allen Farben neutral. |
| 11) Platinlösung | |
| 12) Kupferlösung | |

13) Thierischer Leim erregte stets Absonderungen. —

§. 107.

Das Delphinin wurde von Feneulle und Casaigne¹⁾, so wie Brandes²⁾, fast zu gleicher Zeit in den Saamen von Delphinium Staphisagria aufgefunden und a. D. näher beschrieben.

Die Darstellung geschieht nach Feneulle, indem der Saamen mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, die Lauge filtrirt, und nun die Flüssigkeit mit Ammoniak behandelt wird. Der Niederschlag wird sodann mit Alkohol in der Wärme behandelt, wobei das Delphinin mit Farbestoff (gewöhnlich schwer davon zu trennen) gelöst wird. Es wird nun, zur ferneren Reinigung, der Alkohol davon abdestillirt, der Rückstand in Salzsäure gelöst, und die Flüssigkeit mit Magnesia in der Wärme behandelt. Jetzt wird abermals der Rückstand mit Weingeist digerirt, welcher das Delphinin auszieht und vollkommen rein darstellt. —

Dieser Methode dürfte man eingedenk seyn, wenn vielleicht eine Vergiftung durch gepulverten Saamen statt finden sollte. Diese Lehtere wird bekanntlich oftmals im gewöhnlichen Leben als Ungeziefer vertreibendes Mittel angewendet, und ist mit besonderer Schärfe begabt. Man vermuthet das Alkaloid an

1) Annales de chimie et physique. T. XII. p. 558.

2) Trommsdorffs Journal. 3 Bd. 2 St. S. 145.

Aepfelsäure gebunden, jedoch hat Hoffschläger¹⁾ gefunden, daß eine eigene kristallisirbare Säure damit verbunden ist, welche ich Delphinensäure genannt habe.

§. 108.

Ich finde hier abermals einen passenden Ort, zu erwähnen, wie bei den Vergiftungen mit den scharfen und narkotischen Pflanzenkörpern man bemüht seyn muß, die etwa vorhandenen Alkaloide derselben zunächst abzuscheiden, da nur diese eine nähere Auskunft über die Art der giftigen Körper zu liefern im Stande sind. Man findet doch immer, selbst bei verwandten Substanzen, so z. E. Delphinin, Strychnin u. s. w. auffallende Unterscheidungszeichen. Aber auch die extractivstoffhaltigen harzigen Materien u. s. w. verdienen eine besondere Berücksichtigung.

§. 109.

Das Delphinin, welches ich nach Feneulle's Vorschrift darstellte, zeichnet sich hauptsächlich durch folgende Eigenschaften aus:

- 1) Ist die Farbe weiß, das Ansehen kristallinisch als Pulver, durch Einwirkung der Luft wird es gleichsam mehr undurchsichtig.
- 2) Ist es geruchlos.
- 3) Ist der Geschmack sehr bitter, hintennach scharf.
- 4) Löst es sich schwer im Wasser auf.
- 5) Jedoch bewirken Alkohol, Aether, eine leichte Lösbarkeit desselben, wobei die Flüssigkeit, namentlich auf geröthetem Lakmuspapier, einige alkalische Eigenschaften ausübte.

1) Die Arbeiten dieses meines früheren Eleven sind im „Archiv des Vereins“ bekannt gemacht.

6) Lösen es viele Säuren leicht auf, und bilden damit salz-ähnliche Verbindungen, welche leicht lösbar in Wasser sind, sich auch durch einen bitteren scharfen Geschmack auszeichnen. Hierher gehören die salpeter- salz- schwefel- essigsauren Delphinin-Verbindungen, aus deren wässriger Lösung das Delphinin als voluminöser weißer Niederschlag beim Zuzage von Kalien gefällt wird.

7) Von der Strychnine ist es noch besonders dadurch unterschieden, daß die alkoholische Lösung bei der Verdunstung es nicht so wie jenes in Kristallform absetzt, wie auch die concentrirtere Salpetersäure das Delphinin nicht so rothgelb färbt.

8) Die mit der Salpetersäure gemachte Lösung des Delphinins, selbst beim Ueberschusse von Säure, besitzt noch nachfolgende bemerkenswerthe Eigenschaften:

a. Erzeugen kleeartige Verbindungen, namentlich kleeartiges Ammoniak und Kali, einen weißlichen, schwer löslichen Niederschlag.

b. Durch Zinnchlorür entsteht ein ähnlicher mehr körniger Niederschlag.

c. Die Gallussäure, so auch die weingeisthaltige Tinctur der Galläpfel bewirken eine gelinde Trübung nebst nachher sich ablagerndem flockigen Niederschlag.

d. Phosphorsaures Ammoniak erzeugt, selbst nach bis beinahe zur Neutralisation statt gefundener Verbindung mit Kali, so auch nach stärkerer Verdunstung der Flüssigkeit, keine Absonderung eines Niederschlages. —

§. 110.

Diese letztgenannten Eigenschaften des Delphinins in seiner Verbindung mit Säure, habe ich vorzüglich desfalls erwähnt, um einigen Widersprüchen geachteter Chemiker zu begegnen.

So hat der verdienstvolle Wittstock in Berlin, der sich häufig und im Großen mit phytochemischen Arbeiten beschäftigte, auch das Delphinin noch problematischer Natur erklärt und für talgsaure Magnesia angesehen. — Ohne diese Behauptung anzugreifen zu wollen, fand ich es nicht für überflüssig, wenigstens bei dieser Gelegenheit die obengedachten Resultate mit anzuweisen. —

§. III.

Die Strychnine¹⁾ ist gleich der Morphine eine der Wichtigern, welche wir in der Chemie der Pflanzenkörper zu berücksichtigen haben. Wir finden sie an die Igasursäure gebunden in den Ignatiusböhen, den Krähenaugen, dem Schlangenhölze und dem Upas-Gifte, welches Letztere ich weiter unten als Pfeilgift für sich verhandelt habe.

Die Herren Pelletier und Caventou haben sich vorzügliche Verdienste um die Entdeckung, Darstellung u. s. w. erworben.

§. III.

Die Strychnine ist als ein Stoff zu betrachten, welcher mit besonderen Eigenschaften begabt ist, und demnach möchte auch in vorkommenden Vergiftungsfällen die Ermittlung desselben mit weniger Schwierigkeiten verknüpft seyn, wenn eines Theils nicht zu geringe Dosen angewandt waren, anderes Theils wenn die Vergiftung nicht durch das Blut erfolgte, da die Darstellung des Corporis delicti aus diesem Letztern ungleich schwieriger ist.

¹⁾ Darstellung: Vergl. Schubarth Chemie. 1827. S. 672. nach Wittstock.

§. 113.

Es scheint mir demzufolge auch wichtig zu seyn, besondere Untersuchungen mit dieser thierischen Flüssigkeit anzustellen. Es wurde gesundes flüssiges Blut in Phiolen vertheilt, und nun mit Strychnine (aus der *nux vomica* dargestellt) vermischt. Schon nach Verlauf kurzer Zeit wurde bei dem erwärmten Blute (der Temperatur des menschlichen Körpers gleich) eine sehr in die Augen fallende Veränderung wahrgenommen. Die ursprünglich coccusrothe Farbe wurde dunkel und schwärzlich, das Blut mehr verdickt, ohne jedoch in seine Bestandtheile sich zu trennen. Am folgenden Tage hatte die Intensität der Farbe zugenommen. Uebereinstimmende Resultate wurden mit der Strychnine selbst und der salpetersauren Verbindung erhalten.

Einige Gran dieser Substanzen waren schon hinreichend, bei 8 Unzen Blut die gedachten Erscheinungen herbeizuführen.

Auf welche Weise ich das so modifizierte Blut behandelte, um die Strychnine wiederum darzustellen, werde ich weiter unten berücksichtigen.

In jeder Beziehung schien es mir leichter, diesen Stoff aus den Speisen aufzufinden, da bei Vergiftungsfällen dieser Art schon auf bedeutende Quantitäten gerechnet werden kann.

§. 114.

Es ist schwer, wie Pelletier und Caventou schon anführen, diesen Stoff völlig rein aus den Krähenaugen darzustellen; häufig enthält er noch Antheile von Brucine. Dem ungeachtet gelang es nach der Angabe von Duflos (Berliner Jahrbuch), ein weißes, reines Strychnin darzustellen. Um diesen Stoff nach leichterem Bearbeitung für sich zu gewinnen, brachten die gedachten französischen Chemiker das Upas (weiter unten) in Vorschlag. Jedoch ist bekanntlich dieses Gift nur

sparfam verbreitet. Die Haupteigenschaften des Strychnins be-
stehen in Nachfolgendem:

- 1) Besitzt es einen scharfen Geschmack.
- 2) Ist es schwer in Wasser löslich. Bei mittlerer Tempera-
ratur wird die 6667fache Quantität erfordert, bei der
Siedehitze die 2500fache Menge des Wassers.
- 3) Der Alkohol, namentlich im absoluten Zustande, löst es
sehr leicht auf, der Aether nicht. Beide gedachten Lösun-
gen reagiren auf geröthetes Lakmuspapier (minder auf
andere gefärbte Papiere) alkalisch.
- 4) Die ätherischen Oele lösen es gleichfalls.
- 5) Aus der alkoholischen Flüssigkeit krystallisirt es in weißen
krystallinischen Nadeln.
- 6) Diese verhält sich chemisch noch folgendermaßen:
 - a. Mit essigsaurem Blei wird nach einiger Zeit eine weiße
Trübung erzeugt, in Salpetersäure lösbar.
 - b. Mit salpetersaurem Silberoxide eine nicht lösbare Trü-
bung.
 - c. Gallustinctur und Gallussäure bewirkt eine bedeutende
Trübung, unter nachfolgender Ablagerung eines weißen
Niederschlags, wiederum in weniger Salpetersäure und
Alkohol lösbar erscheinend.
 - d. Salpetersaures Quecksilberoxidul erzeugt einen weißlichen
Niederschlag, löslich in Säure.
 - e. Essigsaurer Baryt nach und nach einen Niederschlag,
wiederum lösbar in Säure (ist hier jedoch noch wie
beim Upsas-Gifte Igasursäure vorhanden, so bleibt der
Niederschlag ungelöst).
 - f. Kleef. Kali bleibt ohne Veränderung.
- 7) Etwas der gedachten Strychnine, unmittelbar mit rau-
chender Salpetersäure behandelt, lieferte anfangs eine

ndere
ellen.
und
ver-
n er-
rpers
hrge-
unkel
seine
e die
altate
Ber-
hend,
hren.
delte,
weiter
Stoff
dieser
kann.
i an-
arzu-
Dem
liner
Um
anen,
weiter
nur

orangefarbene ins Rothe übergehende Flüssigkeit, die nach einiger Ruhe eine gelbe Farbe annahm. Hier wird nun von andern Chemikern und namentlich von den Herren Pelletier und Caventou in der neuern Arbeit über Upas-Gifte (Annales de Chimie et Physique. Tom. XXVI.) wiederum des Umstandes gedacht, daß die Eigenschaft des Rothfärbens eigentlich der reinen Strychnine fremd, und dieselbe von einer andern Materie, der Brucine vielleicht abzuleiten sey¹⁾, welche innig mit jener Pflanzenbasis verbunden ist, vorzüglich wenn sie aus den Krähenaugen gewonnen wird. Man könne ferner durch wiederholte Reinigung und Kristallisation die gedachte Eigenschaft schwächen. Ich muß gestehen, daß sich bei meinen Versuchen, auch selbst die Strychnine aus Upas abgeschieden, diese schwer von der Brucine trennen ließ. Die von mir angewandte Strychnine war von sehr weißer Farbe. —

- 8) In den Säuren, wie der Salpetersäure, war diese Pflanzenbasis leicht lösbar, und erzeugte charakteristische Salze, die im Durchschnitt, namentlich essig-salzsaure und salpetersaure Strychnine, leicht lösbar in Wasser sind. Diese Letzteren kristallisiren in nadelförmiger Gestalt. Essigsaure Strychnine nur mit Ueberschuß der Säure, da sie im neutralen Zustande sehr leicht löslich ist.

Diese Salze besitzen ähnliche Eigenschaften wie die oben erwähnte Lösung gegen die gedachten Prüfungsmittel. Es kommt hier auch besonders die hinzu, wie sie durch die klee-sauren Salze (jedoch muß hier stets Neutralität vorhanden seyn)

1) Vergleiche auch Wittstock a. a. D.

eine Zersetzung erleiden. Durch die abstringirenden, metallischen Verbindungen werden jedoch die Strychninsalze vollkommner angezeigt, wie die Lösung des Letzteren für sich, indem zugleich in den meisten Fällen strychninhaltige Doppelsalze gebildet werden. — Der Geschmack der salinischen Verbindungen bleibt sich stets mehr oder minder, und zwar characteristisch, gleich. — Merkwürdig ist noch der Umstand, daß nach Ferrari¹⁾ die Strychninsalze mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigen, wenn die Lösung gekocht wird, ebenso wie dieses mit Chininsalzen der Fall seyn soll. Es war mir jedoch nicht gelungen, bei einer vorsichtigen Destillation mit aufgesetztem Helm, in der Vorlage wirkliches Strychninsalz, aber wohl bei der salzsauren und salpetersauren Verbindung, Spuren der Säure aufzufinden.

§. 115.

Die Vergiftung mit Strychnine und ihren Salzen möchte wohl seltener, am häufigsten aber die mit der Nux vomica im gepulverten Zustande, statt finden. Gewöhnlich kann hier bald das Corpus delicti dargethan werden. Eine Vergiftung dieser Art wird auch von den Herren Orfila und Barruel²⁾ citirt. Sie führen bei den Eigenschaften der Krähenaugen unter andern an: daß das Pulver von einem sehr bitterm Geschmack ist, sich auf glühenden Kohlen entzündet, nach der Verdampfung einen kohligen Rückstand hinterläßt, wie auch während derselben einen weißen, dicken Rauch und besondern Geruch ausstößt³⁾; die Schwefelsäure erteilt ihm eine schwarze,

1) Annals of philosophy. Jun. 1824,

So auch Berzelius Jahrbücher. 1826. S. 240.

2) Journal de Chimie medicale 1, 276.

3) So enthält es auch durch die Strychnine einen Gehalt an Stickstoff.

die Salpetersäure eine dunkle orangeartige Farbe; durch das Kochen mit Wasser erhält man eine gelbliche, bittere, opalisirende Flüssigkeit, die durch Galläpfelinctur gelblich-weiß, durch Salpetersäure roth, durch Ammoniak braun gefärbt erscheint.

Im Magen und Duodenum des vergifteten Individuums fand man eine graue flüssige Materie, welche mit durch Schwefelsäure schwach gesäuertem Wasser nach zehn Minuten eine Flüssigkeit gab, die filtrirt eine gelbliche Farbe und bitteren Geschmack besaß, auch durch Salpetersäure dunkel orangefarben gefärbt wurde. Der Säure-Überschuß wurde durch kohlensauren Kalk gesättigt, die Flüssigkeit zur Trockniß verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt. Die geistigen Flüssigkeiten bis zur Syrupsdicke verdunstet, schmeckten sehr bitter wie Brucine und Strychnin; Ammoniak erzeugte einen Niederschlag darin, und Salpetersäure bewirkte eine orangeartige Färbung.

§. 116.

Die Abscheidung der geringen Menge der Strychnine und ihrer Salzverbindungen aus den genossenen Speisen, kann auf eine ähnliche Weise durchgeführt werden, wobei stets die Behandlung mit freier Säure zu empfehlen ist, um vorerst Strychnin, etwa abgeschieden, in gelösten Zustand zu versetzen.

Schon mehr Aufmerksamkeit erfordert die Untersuchung des Blutes oder einer bluthaltigen Flüssigkeit auf Strychnin, besonders bei kleinern Gaben dieser Letzteren. Ich bin versichert, daß in diesem gedachten Falle, wie namentlich durch Vergiftung mit Pfeilen oder Einspritzungen, nur die Art des Todes mehr aus den äußeren Symptomen ermittelt werden dürfte. Doch habe ich versucht, bei etwas größeren Gaben, bis 4 Gran des Strychnins auf 8 Unzen frisches Blut gesetzt, die Ausmittelung zu veranlassen. Ich habe bereits oben der Veränderungen mit dem Blute gedacht.

Die,

Die, besonders nach mehreren Tagen schwärzlich gewordene Flüssigkeit wurde mit hinlänglicher Menge Essigsäure versetzt, und gelinde erwärmt, wobei eine Coagulation des Blutes erfolgte, und sich der Cruor abschied, so auch das Blutwasser, jedoch noch einigermaßen mit Ersterem vermengt blieb. — Ein hinreichender Zusatz von reinem Wasser trennte die nicht coagulirte Substanz. Beide wurden durch die Filtration geschieden, und zuvörderst das noch rdtzlich gefärbtes Blutwasser enthaltene Fluidum, einer Reinigung mit vegetabilischer Kohle unterworfen, auch wiederholt filtrirt, und bei gelinder Wärme durch Abdunstung mehr eingedickt. Der Rückstand stellte eine etwas gefärbte, durch Antheile der freien Essigsäure säuerlich reagirende Substanz dar, welche zu gleicher Zeit noch thierischen Eiweißstoff eingemengt enthielt.

Sie wurde aufs Neue mit Wasser gelöst, sodann mit reiner Talkerde versetzt, und nach vollkommener Neutralisation zur Trockniß verdunstet. Die rückständige Masse war nun aus essigsaurer Talkerde, wenigem Eiweißstoff und abgeschiedener Strychnine zusammengesetzt. Durch Wiederauflösung in geringerer Menge des Wassers wurde die essigsaure Talkerde und das Eiweiß weggeschafft. Auf dem Filtrum verblieb die Strychnine mit weniger überschüssiger Talkerde vermengt. Beide wurden durch die Behandlung mit Alkohol bei gelinder Wärme geschieden, und die weingeisthaltige Flüssigkeit gab deutlich durch Verdunstung und weitere Prüfung die Gegenwart des gedachten giftigen Stoffes zu erkennen. Die Untersuchung des Blutes schien mir auf diese Weise unnöthig zu seyn. — Zu bemerken ist noch, daß bei der Vergiftung des Blutes mit salpetersaurer Strychnine dennoch auch immer (abgerechnet, daß das Blut durch freie Säure zersetzt werden muß) ein Zusatz der Essigsäure gewählt werden mußte, da jene Verbindung

Witting u. H. Sb.

durch die thierischen Stoffe eine Zersetzung zu erleiden scheint, und sich hier zugleich ein Antheil des Weltersehen Bitters erzeugt. —

Wenn nach längerer Zeit bei schon statt findender durch sich selbst erzeugter Zersetzung (Verwesung) des strychninhaltigen Blutes, namentlich bei einer Wahrnehmung des Geruches nach Schwefelwasserstoffgas und anderer Anzeigen der Verwesung, dasselbe auf Strychnin untersucht werden soll, so wird man diesen Stoff nicht mehr so auffinden, höchst wahrscheinlich, da derselbe eine Entmischung erlitten hat. Hauptsächlich war dieses der Fall bei dem mit salpetersaurem Salze vermischten Blute. —

§. 117.

Untersuchungen dieser Art können nun auch bei der Brunne und ähnlichen Substanzen, die eine giftige Einwirkung aufs Blut zeigen, berücksichtigt werden. Jedoch muß zu sicheren Anzeigen, wie ich bereits oben erwähnte, wenigstens ein Mischungsverhältniß von 6 Gran der Stoffe auf 16 Unzen des Blutes vorhanden seyn. Die Gegenwart verschiedener Salze ändert nichts in dem Verfahren ab; jedoch dürfte in den meisten Fällen ein größerer Zusatz von freier Säure angewandt werden, um die Löslichkeit der Strychnine zu vermehren. —

§. 118.

Ich habe unter verschiedenen Verhältnissen das Pulver von *Nux vomica* mit Speisen vermengt und so die Untersuchung vorgenommen. Man sucht auf diese Weise vorerst durch Schlämmen das Pulver in einem suspendirten Zustande in der abgegossenen Flüssigkeit zu erhalten, und läßt es hieraus absetzen. Man bringt es auf Leinwand und behandelt dasselbe nach dem Trocknen auf Darstellung der Strychnine und Brunne, und zwar in der Verbindung mit Salpetersäure. Es

wird
saur.
Die
wird
kalte
der
nebst
holt
Alko
Bru
dunf
in de
nen
dünn
wird
filtrir
setzt,
gehä
gedac
von
lange
mehr
ten
Lösur
schäd
lich

wird mit gewässertem Alkohol digerirt und nun so lange essigsaures Blei hinzugefügt, als ein Niederschlag erzeugt wird. Die hierdurch von fremdartigen Substanzen befreite Flüssigkeit, wird filtrirt, verdunstet bis zur Hälfte und nun nach dem Erkalten mit gebrannter Magnesia versetzt. Diese bemächtigt sich der Igasursäure, und die alkaloidischen Substanzen werden nebst der Talkerde gefällt. — Der Niederschlag wird wiederholt mit kaltem Wasser geschlämmt, getrocknet und nun mit Alkohol von 85 p. c. in der Wärme wiederholt digerirt. — Brucine nebst Strychnine werden gelöst. Bei behutsamer Verdunstung scheidet sich Strychnine zuerst ab, Brucine bleibt eher in der rückständigen Flüssigkeit gelöst, und von der ausgeschiedenen Strychnine kann es größtentheils durch Abwaschen mit verdünntem Weingeisse entfernt werden. Das getrocknete Pulver wird nun mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt, die Lösung filtrirt, und im Uhrgläschen der gelinden Verdunstung ausgeföhrt, wobei das Salz in nadel förmigen, büschelartig zusammengehäuften Krystallen anschleßt. (Man vergleiche nun die obengedachten Eigenschaften.) Schwierig ist es, das gedachte Pulver von Krähenaugen aus mehrlartigen Speisen zu sondern, da diese lange damit vermengt bleiben. Den Umständen nach muß hier mehr Wasser, oder auch gleich eine Behandlung der concentrirten Masse mit Alkohol vorgenommen werden, aus deren letzterer Lösung sodann die Strychnine weiter getrennt werden kann.

Zur gedachten Rubrik gehören nun:

Die Pfeilgifte der Indianer der Südseeinseln.

Wir haben hier das für den thierischen Organismus so schädliche Upas-Gift zu berücksichtigen, von welchem namentlich Upas tieuté und Upas anthiar bekannt sind.

Peschenault brachte im Jahre 1805 zuerst das Upas-Gift von der Insel Java mit, woselbst er sich auch von dessen Zubereitung, Anwendung u. s. w. überzeugte. Er fand, daß das Upas tienté von einer Species der Strychnos gewonnen wird, die nach ihm den Namen Strychnos tienté erhielt, dagegen das Upas anthiar, als ein gemengt harziger Saft aus Anthiaris toxicaria, der Familie der Urticeen angehörig, gewonnen wird. — Die Berichte, welche von andern Reisenden über den Boanpas-Baum auf Sumatra, Java u. s. w. gegeben wurden, beruhen meistens auf fabelhaften Uebertragungen. Unter denjenigen Abhandlungen, welche speciell und mit Umsicht dieses Gift verhandeln, sowohl in physisch-chemischer als auch therapeutischer Beziehung, nennen wir namentlich

- 1) Die Abhandlung Peschenaults in den Annales du Muséum d'histoire naturelle. VIII. 456.
- 2) Dissertatio etc. sistens historiam veneni Upas anthiar etc. de J. Schnell. Tubing. 1815. Meistens in ärztlicher Beziehung.
- 3) Vorzüglich in chemischer Hinsicht „die Untersuchungen des Upas-Giftes von Pelletier und Caventou in den Annales de chimie et de physique. Tom. XXVI. p. 44 etc. Von da in mehreren Journalen.

Auch andere achtungswerthe Männer und Gelehrte, Magendie, Delille, Dr. Emmert, Trommsdorf, beschäftigten sich, die Ersteren hauptsächlich aber nur hinsichtlich der Wirkungen auf den thierischen Körper, mit diesem Gifte. Diese kommen in der Hauptsache darin überein, daß dasselbe als ein höchst gefährliches Gift in Anspruch genommen werden muß und beide nach Pelletier und Caventou's Bestätigungen so die Wirkung äußern, daß:

- 1) *Upas tienté*, bei geringen Dosen mit dem Blute vermischt, als das Wirksamste erscheint und auf ähnliche Weise wie das *Strychnin* tödtet, nämlich in wenigen Augenblicken mit Symptomen des Starrkrampfes (*Tetanus*).
- 2) *Upas anthiar* bei etwas größeren Dosen nach längerem Zeitraum unter Erzeugung von Convulsionen, Symptomen von Leiden des Darmkanals, Erbrechen, Diarrhoe, die tödtliche Wirkung ausübt. —

Die Anwendung geschieht für die Jagd mit Pfeilen von Bambusrohr, bei Kriegszeiten gegen den Feind mit solchen, die an ihrer Spitze einen kleinen Haifischzahn oder eine Kupferplatte besitzen, welche in einer geringen Vertiefung im Schaft des Pfeils, durch das klebrige Gift festgehalten werden, welches die Wärme des Blutes diesem sich in der Circulation mittheilt. Gewöhnlich ist der Mechanismus an diesen Waffen so, daß die Spitze im Körper zurückbleibt.

Mehr auf die gedachte Weise, als innerlich, zeigen sich die eröflichen Wirkungen dieser Pflanzengifte. —

S. 119.

Ich würde diese Substanz nicht als einen Gegenstand der Verhandlungen gewählt haben, wenn es mir nicht möglich gewesen wäre, vom *Upas tienté* und *Upas anthiar* durch die Güte eines wissenschaftlichen Freundes, des Hr. Dr. Westrumb in Hameln, Proben in solcher hinreichenden Quantität zu erhalten, daß sich manche Versuche damit anstellen ließen. Ich habe dabei die chemischen Arbeiten *Pelletiers* und *Caventou's* berücksichtigt, und will schon im Voraus erwähnen, daß, obgleich mancher der Versuche von mir bestätigt wurde, ich noch einige bemerkenswerthe Eigenschaften vorfand. — Uebrigens verweise ich auf jene bekannten Arbeiten. —

Es ist bekannt, daß sich diese Pflanzengifte selbst unter Einfluß von mittlerer Temperatur, der Luft u. s. w., selbst lange Zeit hindurch halten und wirksam erscheinen. —

Untersuchung der Pflanzengifte.

I. Upas tieuté.

a. Physische Kennzeichen.

1) Die Farbe war:

a. In Masse dunkelbraun.

b. Zerrieben, wobei die Substanz etwas feucht wurde, ins Hellröthliche übergehend.

2) Die Consistenz dem etwas erhärteten Opium ähnlich.

3) Das spec. Gewicht ähnlich dem Bektern.

4) Geruch, für sich nicht vorhanden, erwärmt gleichsam ammoniakalisch. Im erhigten Zustande Bekterer bemerkbar.

5) Geschmack, ungemein stark und bitter, die Zunge bei der geringsten Dosis gleichsam für Augenblicke lähmend.

6) Behandlung mit Wasser. Selbst damit verrieben, erscheint es nicht völlig lösbar, sondern es hinterbleibt ein grau-lich-röthliches Sediment (wovon weiter unten). Die Lösung ist orange-gelb von bräunlicher Farbe.

7) Kalter absoluter Alkohol. Dieser löst etwa davon drei Viertel auf, wobei durch Unterstützung der Wärme der Rückstand noch um die Hälfte vermindert wird. Das Zurückbleibende scheint aus fremdartigen Unreinigkeiten zu bestehen, z. B. Kieselsubstanz etc. Bei der Verdunstung auf einem Uhrgläschen setzt sich ein weißlicher krystallinischer Anflug aus der gelösten Substanz ab. —

- 8) Schwefeläther greift es nicht bemerkbar an, eben so wenig die fetten und ätherischen Oele.
- 9) Unter Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft, scheint es diese Letztere anzuziehen. —

b. chemische Kennzeichen; allgemeine.

- 10) Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmuspapier, indem dieses geröthet wird. Diese Reaction bleibt, selbst wenn jene verdunstet wird, wobei sich zugleich auch ein weißlicher Anflug erzeugt. Namentlich war dieser Umstand früher noch nicht aufgefunden. —
- 11) Das in Wasser unlösliche Sediment wurde gehörig ausgewaschen, und zeigte unter der Lupe oder im Sonnenlichte beleuchtet, krystallische Körner, deren Untersuchung weiter unten folgt.
- 12) Aetzkalilauge, damit in Berührung gebracht, bewirkte zuerst ein weißliches Magma, bei größerem Zusatz wiederum lösbar erscheinend.
- 13) Die concentrirte Salpetersäure, unmittelbar mit dem Upas tienté in Verbindung gebracht, erzeugte eine röthlich gefärbte Flüssigkeit, die nach einiger Zeit eine grünlich-gelbe Farbe annahm, und wobei sich die Masse leicht auflöste.
- Diese Eigenschaft wurde besonders von Pelletier und Caventou in Anregung gebracht, welche jedoch keine rothe Färbung, sondern sogleich eine dem Chromoride verwandte Grüne aufgefunden hatten. Die Ursache davon sehen sie in der Gegenwart einer eigenthümlichen braunen Materie, dem Bassorin verwandt.
- 14) Wurde die Pflanzensubstanz mit verdünnter Salpetersäure zusammengebracht, so fand die anfangs röthliche Färbung

im minderen Grade statt, und sie erschien mehr gelblich.

- 15) Andere Säuren verhielten sich abweichend hinsichtlich der Eigenschaften.
- 16) Bei der Verdunstung der Salpetersäurehaltigen Flüssigkeiten in gelinder Wärme, blieb ein krystallinisch körniger Rückstand, wiederum leicht in Wasser lösbar.

§. 120.

Es wurde jetzt zur specielleren chemischen Untersuchung geschritten, und zuerst die Eigenschaften der laut II. sich durch die Lösung mit kaltem Wasser ablagernden krystallinischen Substanz in nähere Betrachtung gezogen. —

Die Farbe derselben war noch immer bräunlich, der Geschmack höchst bitter, etwas scharf. Sie löste sich leicht in Alkohol und den Säuren auf, und besaß noch folgende eigenthümliche Kennzeichen:

- a. Die alkalische Lösung wurde durch kleeäures Ammoniak getrübt. Der Niederschlag war in weniger Salpetersäure lösbar. —
- b. Die reine Gallussäure, so auch die Tinctur, erzeugten weißliche Trübungen, ebenfalls durch Säuren verschwindend. —
- c. Kalksalzen bewirkten röthliche Färbungen. Zur Trockniß verbunstet, blieb eine krystallinisch-körnige Masse, leicht in Säuren lösbar, zurück. —
- d. Schwach geröthetes Pflanzpapier wurde nach längerer Berührung wiederum mit blauer Farbe hergestellt. —
- e. Salpetersäure damit in Verbindung gesetzt, erzeugte eine dunkelgelbe, sich nach und nach ins Grünliche neigende, Flüssigkeit. Erwärmt bleibt diese Farbe, und hinzugesetztes Zinnoridul bewirkte nach einiger Zeit eine

mehr größere Entfärbung der grünlich-gelben Masse, jedoch prädominirte die erstere Farbe stets. —

- h der f. Quecksilberoxidul- und Silbersalze bewirkten mehr oder minder Trübungen und Niederschläge. —
- lössig- körni- g ge- durch Sub- g. Durch Säuren wurde die Masse leicht gelöst, namentlich Salpetersäure, welche bei vorsichtigem Verdunsten der Verbindung auf einem Uhrgläschen weiße durchsichtige Krystalle erzeugte. Diese Letzteren wurden durch klee- saure, gallus- saure, metallisch- abstringirende Salze u. s. w. zer- setzt. —

§. 121.

Die wässrige Lösung des Upas timenté schien mir, vermöge der laut 10. citirten Eigenschaften, das Nothwerden des Lakmuspapiers betreffend, einer besondern Untersuchung würdig. Sie wurde von dem oben gedachten krystallinischen Sediment gesammelt und näher untersucht.

- a. Der Geschmack war bitter, etwas zusammenziehend.
- b. Die Farbe bräunlich.
- c. Auch in der verdünnten Lösung bewirkten gallus- saure Verbindungen noch beträchtliche Trübungen nach einiger Zeit.
- d. Zinnoxidul eine weißlich- blaue Trübung.
- e. Salpetersaures Quecksilberoxidul einen weißlichen Nieder- schlag, in weniger Säure wiederum lösbar.
- f. Essigsaurer Baryt einen weißlich- grauen Niederschlag von körniger Beschaffenheit. Hinzugesetzte Salpetersäure löst denselben nicht vollkommen wieder auf, verändert ihn jedoch so, daß ein pulveriger zurückbleibt.
- g. Salpetersaures Silberoxid eine opale Trübung, durch überschüssiges Ammoniak verschwindend, nach einiger Zeit eine bräunliche Farbe erhaltend.

- h. Salzsaures Eisenoxid bewirkt in der wässrigen Lösung eine ins Schwärzliche sich neigende Färbung, dann Trübung, durch Salpetersäure verschwindend.
- i. Essigsaures Bleioxid erzeugt einen bedeutenden weißen Niederschlag, in Salpetersäure vollkommen lösbar.
- k. Quecksilberoxydsalze verhielten sich wie mehrere andere Verbindungen indifferent.
- l. Essigsaure Kupferlösung bewirkte einen weißlich-grünen Niederschlag, erst nach längerer Einwirkung freier Säure wiederum lösbar.
- m. Gold- und Platinlösung verhielten sich neutral u. s. w.

§. 122.

Die Verhandlungen von seiten der gedachten französischen Chemiker, scheinen zu beweisen, daß das wirksame Princip im *Upas tiente* unter andern als Strychnin in Anspruch genommen werden kann, und in der That werden die Versuche, welche ich mit der kristallinischen Materie anstellte, dasselbe Resultat liefern. —

Ferner hatten jene Chemiker gefunden, daß noch mit jenem Strychnin zwei andere Materien verbunden sind, wovon

- a. die eine bräunlich gefärbt, wenig in Wasser lösbar ist, und die Eigenschaft besitzt, durch Salpetersäure eine intensiv grüne Farbe anzunehmen. Diese ist eine dem Bassorin verwandte Substanz. Sie ist löslich in Alkohol und sonst übereinstimmend mit einem ähnlichen Stoffe in der falschen Augusturarinde.
- b. Dann ein gelber Farbestoff, als sonstiger Begleiter des Strychnins in der *Nux vomica* und Ignatiusbohne. Dieser besitzt die Eigenschaft, mittelst Salpetersäure eine rothe Farbe anzunehmen, zerflüchtigbar durch schweflige

Säure und Zinnoridsulfat, ein Verhalten, welches mit dem Strychnin selbst übereinstimmend erscheint. —

Diese Substanzen lassen sich leicht trennen. — Durch Magnesia erhielten sie aus diesem Gifte ein Strychnin, von Salpetersäure grün gefärbt werdend, wobei der gelbe Farbestoff in der Lösung zurückbleibt, und nach dem Abdampfen frei von Strychnin erhalten werden kann. Diese grüne Farbe rührt von der erstgedachten braunen Materie her, welche Letztere abgeschieden werden kann, wenn das Strychnin mit einer Säure gesättigt und die Lösung mit Kohle behandelt wird. —

Pelletier und Caventou führen, wie oben erwähnt, die von mir aufgefundenene Eigenschaft, das Röthen des Lakmuspapiers durch die wässrige Lösung, nicht an¹⁾, demzufolge sie auch die Gegenwart einer freien Säure im Upas tienté leugnen. Uebrigens sehen sie die Isagursäure, mit der Strychnine verbunden, jedoch in einem sehr geringen Verhältnisse, als einen Bestandtheil im Upas-Gifte an, und äußern sich darüber so, daß „da 1 Theil der Säure gegen 10 Theile Strychnine zu sättigen im Stande sey, nur in obengedachter Substanz wenig Säure vorhanden, und bei der geringen Menge des Upas, womit sie die Beobachtungen anstellten, jene Säure nicht weiter näher zu bestimmen seyn würde. Zufolge der Eigenschaft, mit Kupfersalzen gewisse Niederschläge zu erzeugen, sind sie bereit, die gedachte Säure als Isagursäure anzuerkennen, welche sich übrigens sehr der Apfelsäure nähert. —

Um diese Säure näher zu erforschen, stellte ich die obengedachten Versuche und andere an, aus denen ich noch anführe, wie das Upas tienté, mit etwas Salpetersäure erhitzt und sil-

1) So auch Trommsdorff im Jahre 1813 nicht. J. d. Pharmacie. Bd. 22. 11. Stück.

trirt, die Eigenschaft bekam, auch lösliche Kalksalze zu zerlegen, und einen, dem apfelsauren Kalk ähnlichen, Niederschlag zu erzeugen. Ich bin daher geneigt, zu vermuthen, daß die Isagursäure in einem neutralen Zustande mit der Strychnine verbunden ist, dagegen die freie Säure des Upas tienté in Apfelsäure, so reichlich im Pflanzenreiche verbreitet, bestehen könnte. —

Die Hauptbestandtheile des Upas wären daher, nach Pelletiers und meinen Versuchen, Strychnine an Isagursäure gebunden, Apfelsäure, die braune bassorinähnliche Substanz, sodann eine eigenthümliche Farbensubstanz.

II. U p a s a n t h i a r.

a. Physische Kennzeichen.

- 1) Die Farbe war:
 - a. in Masse dem Opium verwandt;
 - b. zerrieben mehr röthlich = braun.
- 2) Fester wie bei Upas tienté.
- 3) Bei der Erwärmung ähnliche Erscheinungen, wie beim vorigen, liefernd.
- 4) Geschmack sehr bitter, auffallend hintennach mit einer Schärfe, der Senega gleich, begabt. Mehr wie bei dem vorigen spürt man bei sehr geringer Dosis eine gewisse Lähmung der Zunge u. s. w.
- 5) Mit Wasser erzeugt es eine bräunliche Emulsion, ein Sediment ablagernd.
- 6) Alkohol löst eine größere Masse wie von jenem. —
- 7) Aether wird wenig davon gefärbt.
- 8) Scheint mehr die Feuchtigkeiten anzuziehen, wie das Vorige. —

b. Chemische Kennzeichen, allgemeine.

- 9) Die wäßrige Lösung reagirt beträchtlich auf Lakmuspapier.
- 10) In gleicher Beziehung die alkoholische.
- 11) Das im Wasser unlösliche Pulver besteht aus einer körnerartigen zusammenhängenden Substanz, in Alkohol lösbar.
- 12) Nephalkalilauge verhielt sich ähnlich wie bei *Upas tienté*.
- 13) Concentrirte Salpetersäure bewirkte bald eine totale Lösung der Substanz und bildete eine röthliche Flüssigkeit. Gelinde verdunstet, erschien eine körnerartige, kristallinische Masse als Rückstand.
- 14) Verdünnte Salpetersäure bildete eine mehr gelbliche Masse u. s. w.

§. 123.

Zur näheren Prüfung der Masse wurden nachstehende Versuche vorgenommen, und zwar bei größeren Dosen, als bei dem vorhergehenden Gifte, da es die Quantität erlaubte.

Ein Theil *Upas anthiar* wurde längere Zeit im Agatmörser mit kaltem Wasser abgerieben und die Flüssigkeiten filtrirt, wobei das obengedachte bräunliche Sediment zurückblieb.

— Diese wäßrige Lösung besaß folgende Eigenschaften:

- a. die Röthung des Lakmuspapiers.
- b. Durch Ammoniak erschien eine röthliche Färbung, späterhin etwas Trübung.
- c. Essigsaures Blei bewirkte eine weißliche Trübung, erhitzt verschwindend.
- d. Salzsaurer Eisenoxid anfangs unverändert, späterhin eine schwärzliche Trübung veranlassend, in Salpetersäure wiederum lösbar.
- e. Essigsaurer Baryt eine in Säure unlösliche Trübung.

- f. Salpetersaures Silberoxid erzeugt eine rothbräunliche Färbung.
- g. Salpetersaures Quecksilberoxidul unverändert.
- h. Gallustinctur eine Trübung in Säure lösbar.
- i. Salzsäures Zinnoxidul, unverändert.

§. 124.

Die Untersuchungen von Pelletier und Caventau gehen dahin aus, daß das Upas anthiar

- 1) ein elastisches Harz enthält, welches sich abscheidet, wenn die Masse mit kochendem Wasser behandelt wird, wobei das Harz oben aufschwimmt.
- 2) Ist eine in Wasser und Alkohol schwerlösliche, dem Baf-
forin ähnliche, Materie vorhanden. Diese beiden genann-
ten Substanzen sind nach den damit angestellten physicali-
schen Versuchen nicht als Causa efficiens der giftigen
Eigenschaften jener Substanz zu betrachten, sondern dies-
ses ist
- 3) ein in Wasser und Alkohol löslicher Stoff, von brauner
Farbe, der, durch Behandlung mit thierischer Kohle, den
größten Theil seiner Farbe verliert, und nach der Ver-
dunstung eine körnige kristallisirte Masse hinterläßt. —
Diese Materie scheint ein Salz von einer Pflanzen Säure
mit einer im Wasser auflösblichen, vegetabilischen Salzba-
sis zu seyn, und kann als giftiger Bestandtheil in An-
spruch genommen werden. —

Was die physiologischen Versuche betrifft, so verweise ich,
wie auch um Wiederholungen zu vermeiden, auf die gedachten
Abhandlungen selbst, und füge nur hier noch das hinzu, was
mir mehr neu und interessant erscheint. —

Ich habe oben eines Sediments erwähnt, das bei Be-
handlung mit Wasser zurückbleibt, und welches laut den ange-

stellten Versuchen von 13, 14. mit Säuren eine kristallinische Materie bei der Verdunstung erzeugt. —

Dieses Bestere ist im absoluten Alkohol ebenfalls lösbar, so auch in erwärmtem Wasser nach und nach. Unter verschiedenen Versuchen, welche ich damit anstellte, wohin auch die der Löslichkeit u. s. w. gehören, will ich noch erwähnen, daß:

- 1) die salpetersaure Lösung durch Ammoniak zuerst etwas geröthet und dann getrübt wurde. —
- 2) Besaß das Sediment einen sehr bitterlichen, scharfen Geschmack. —
- 3) Wurde die Lösung durch Gallussäure und Tinctur getrübt. Niederschläge im absoluten Alkohol und Salpetersäure wiederum lösbar. —
- 4) Schien das Pulver auch mit anderen Säuren kristallinische Verbindungen einzugehen, welche Versuche sämmtlich, auf Uhrgläschen der Selbstverdunstung ausgesetzt, unternommen wurden. —

Es ist zu bedauern, daß die Herren Pelletier und Caventou nur eine sehr kleine Portion dieses Giftes zu ihren Versuchen besaßen, um nicht auch die letztgenannten gewiß wichtigen Punkte mit aufgehellert zu haben. Sie gestehen dieses selbst, indem sie erwähnen: „Leider hatten wir nicht genug von jener Materie, um salzartige Verbindungen hervorzubringen. Diese Art von Versuchen würde uns jedes Zweifels über die Natur dieser Substanz enthoben haben u. s. w. —

Uebrigens will ich noch erwähnen, wie sich mir verschieden diese salzartigen Verbindungen, meistens in gestreiften, prismatischen, auch körnigen Kristallen deutlich zu erkennen gaben, und wie

- 5) die salpetersaure noch gelblich gefärbte Verbindung auch

durch salzsaures Zinnoridul bei der Erwärmung größtentheils eine Entfärbung erfährt. —

Nach diesen angeführten Beobachtungen möchte ich nicht abgeneigt seyn, außer denen von den gedachten Chemikern angeführten Stoffen, welche sich leicht nach ihrer Angabe trennen ließen, auch die Gegenwart des Strychnins in dem Upas anthiar anzunehmen. —

Eine Einwirkung der Kupfersalze, sowohl auf die wäßrige als alkoholische Lösung, wie bei Upas tianté gezeigt worden ist, habe ich nicht wahrgenommen, und es sind zu Folge der Untersuchung, keine sprechende Beweise für die Gegenwart der Tanninsäure vorhanden, vielleicht daß auch durch die Nichtexistenz derselben dieses zweite Gift eine größere Schärfe besitzt, da das Strychnin im ungebundenen Zustande ist. Die Gegenwart der freien Pflanzensäure scheint mir auch hier vollkommen erwiesen zu seyn. —

Die Reaction auf Eisensalze wird auch schon in der obengedachten Dissertation von Schnell u. s. w. berücksichtigt; es ist dieses einer gerbstoffhaltigen Substanz, welche innig mit der Strychnine verbunden ist, zuzuschreiben. Bei dem Anthiar-Gifte ist sie in größerer Menge vorhanden, als bei dem Upas tianté.

Als Bestandtheile dieses Upas anthiar möchten demnach vorhanden seyn:

Die harzähnliche Substanz.

Die in Alkohol und Wasser schwerlösliche bassorinähnliche Materie.

Ein tanninartiger Stoff.

Strychnin.

Apfelsäure.

§. 125.

Die hier verhandelten Pflanzenalkaloide sind nun diejenigen,

gen, welche noch einigermaßen eine Ausmittelung zuließen, und deren Existenz erwiesen ist. Wir wissen, wie unzulässig dies ferner mit andern Substanzen der Fall ist, und ich habe desfalls auch Anstand genommen, sie hier zu verzeichnen, hauptsächlich, da ich vergeblich besondere, ihnen zugehörige Eigenschaften, wodurch sie sich bei Vergiftungsfällen chemisch characterisiren, aufzufinden suchte. Hierher gehört Conin, Atropin u. s. w. Bei *Atropa belladonna* habe ich die reifen Beeren einer Untersuchung dahin unterworfen, daß ich den Saft derselben mit verschiedenen Substanzen vermengte, und so nach einiger Zeit untersuchte. Ich fand hier eine rasche Veränderung desselben und sehr bald säuerliche Gährung vorhanden, die zugleich mit Zerstörung des Farbestoffes verbunden war. Der Saft wird für sich zwar durch verschiedene Metallsalze verändert, jedoch sind diese Eigenschaften, die er mit denjenigen anderer Früchte theilt. —

Bei Vergiftungen mit den Beeren möchte daher die Section oder die ausgeworfene Masse das Nähere bestimmen, ob nämlich noch unverdaute Substanz vorhanden war, und hier muß der botanische Character entscheiden.

Ähnliches ist bei verschiedenen Früchten der Solaneen zu berücksichtigen, die sich auf chemischem Wege durchaus ihrer Natur nach nicht ermitteln lassen. — Manche derselben dürften wir ohne dies aus der Classe der Gifte streichen, so wie auch der verdienstvolle Link verschiedentlich in seinen Vorträgen u. s. w. äußerte. —

Als Pflanzen, deren Früchte und Beeren noch Veranlassung zu Vergiftungen bei unerwachsenen Personen geben könnten, verzeichnen wir noch diejenigen von *Arum maculatum* L. (Familie der Aroideen) und *Daphne Mezereum* L. (*Thymeleen Exogonae* Link). Aber auch hier habe ich aus

benen im Sommer 1828 angestellten chemischen Versuche nichts Erhebliches entnehmen können, und es dürfte weniger die chemische Reaction, als die Erkennung des botanischen Characters der Früchte zur sicheren Ermittlung hinführen. — Schärfe u. s. w. ist dabei zu berücksichtigen, wenn noch Ueberbleibsel der Prüfung unterworfen werden können. —

Ich habe am Schlusse dieser Abtheilung noch das Verhalten einiger schädlichen Pflanzenstoffe in Absuden u. s. w. nachfolgen lassen, wohin namentlich Columbarwurzel und der Saamen des Stechapfels zu zählen sind, da bei diesen einige Eigenthümlichkeiten vorhanden sind, und außerdem eine Vergiftung nicht zu den seltenern gehören dürfte.

§. 126.

Die Columbarwurzel verdient einer näheren Erwähnung unter denjenigen Pflanzenkörpern, die ich im Allgemeinen in der Einleitung als solche beschrieb, deren Gemengtheile als problematisch angenommen werden dürften. — Vornehmlich handelt es sich hier von der unächten, oder bei geringen Dosen giftig wirkenden Columbarwurzel. — Wir verdanken dem verehrten Professor Stolke in Halle die erste Entdeckung derselben¹⁾. Auch er hatte sich von den giftigen Eigenschaften derselben überzeugt, und zugleich die physischen und chemischen Kennzeichen Beider, im Vergleich zu einander, beschrieben. —

Einige Schriftsteller neuerer Zeit scheinen nicht abgeneigt zu seyn, auch der officinellen Columbarwurzel von Zeit zu Zeit schädliche Eigenschaften beizulegen, ob dies nun der Zeit des Einsammelns, gewissen Localumständen u. s. w. zuzuschreiben ist, konnte bis dahin nicht näher untersucht werden. Doch dürfte

1) Berliner Jahrbuch. 1820. S. 482. u. s. f.

auch wohl angenommen werden, daß eine Verwechslung beider gedachten rohen Pflanzenkörper statt gefunden habe. —

Zu berücksichtigen ist hier nachfolgende Bemerkung unsers verehrten Dulk's ¹⁾. Buchner (Repertorium XXIV. 2. 1826. S. 257.) bemerkt, daß der gelbe, bittere Bestandtheil der Columbarwurzel nicht nur in Wasser und Alkohol, sondern auch in Aether auflöslich ist, und aus der wäßrigen Lösung des geistigen Extractes durch essigsaures Blei nicht gefällt wird, woraus hervorzugehen scheint, daß er ebenfalls zu den Alkaloiden gehöre.

Da die Mutterpflanze der Columbarwurzel, eben so wie die der Koffeelskörner, ein Menispermum ist, so steht zu vermuthen, daß auch in dieser Wurzel Picrotoxin sich werde finden lassen. Für die starke Wirkung der Columbarwurzel zeugt folgender von Buchner angestellte Versuch: ein Gran von dem trocknen, mit Aether ausgezogenen, und durch Wiederauflösung in Wasser von dem wachsartigen Bestandtheile gereinigten Columbaextract, wurde einem Kaninchen in die Wunde gebracht, und erwirkte nach 10 Stunden den Tod.

Ich habe wiederholte Versuche auf die Gegenwart des gedachten giftigen Stoffes angestellt, jedoch war es bis dahin mir noch nicht gelungen, wirkliche Picrotoxine darzustellen.

§. 127.

Wir haben hier hauptsächlich mit den chemischen Kennzeichen der Columbarwurzeln uns zu beschäftigen, da wenigstens die in dem Körper vorgefundene, oder durch Erbrechen weggenommene Substanz, dermaßen eine Veränderung erlitten hat, daß wohl schwerlich die Cohärenz, Farbe u. s. w. zu erkennen

1) Dulk preussische Pharmacopöa. Artikel Columba. III. Lieferung. S. 331.

seyn mögen, auch außerdem die ächte Columba, bei überkitem Trocknen, jener ziemlich nahe kommt. Die geistigen Auszüge der beiden Wurzeln verhalten sich folgendermaßen:

- 1) Ist die Farbe der ächten (A) dunkelgoldgelb, der Geschmack sehr bitter, durch den Zusatz von Wasser bleibt sie klar und wird nicht getrübt.
- 2) Die Farbe der Tinctur der unächten (B) ist mehr hellgelb, ins Bräunliche übergehend. Der Geschmack ist weniger bitter und aromatisch, auch bewirkt sie durch die Verdünnung mit desillirtem Wasser einen nach und nach sich weißlich abscheidenden Niederschlag. — Durch Zusatz größerer Mengen Weingeistes ist jedoch derselbe wiederum lösbar.
- 3) Wird die Extraction von A durch salzsaures Zinnoridul mit geringem Ueberschuß der Säure nicht im mindesten verändert. Dagegen wird bei B. momentan eine Trübung, und nach längerem Stehen ein weißlicher Niederschlag erzeugt. —
- 4) Das salzsaure Eisenorid verhält sich gegen A neutral, dagegen erzeugt es mit B. (beide wie gewöhnlich mit Wasser verdünnt) für den ersten Augenblick eine schwärzlichgrüne Färbung, die nach späterem Stehen einen mehr schwärzlichen Niederschlag absondert.
- 5) Kalien färben A. etwas dunkler, B. erleidet eine mehr citronengelbe Färbung.
- 6) Gallustinctur erregt bei A. nach einigem Stehen eine Trübung. Aber auch bei B. findet eine solche nach längerer Zeit statt. — Bei Letzterer scheint sich stets ein voluminöser Niederschlag abzuscheiden. —
- 7) Essigsaures Blei erregt, zu der verdünnten Tinctur von A. gesetzt, durchaus keine Veränderung, mit B. dagegen ei-

nen weißlichen ins Bräunliche übergehenden voluminösen Niederschlag. —

- 8) Die Quecksilberoxidulsalze erzeugen hauptsächlich bei B. voluminöse, nach einiger Zeit sich trennende Niederschläge.

§. 128.

Die mit reinem Wasser aus Zi der Wurzeln zu 4 Unzen Flüssigkeit bereiteten Infusionen verhalten sich folgendermaßen:

- 1) Ist der Geschmack von A. wiederum bitterlich, gewürzhafter wie B., außerdem die Consistenz mehr schleimig, und B. nach dem Erkalten durchsichtiger wie A.
- 2) Bewirkt essigsaures Blei in beiden Fällen, jedoch bei B. eine stärkere weiße Trübung.
- 3) Salzsaures Eisenoxid bewirkt eine Veränderung der Farbe ins Bräunliche bei A. B. wird dagegen wiederum auffallend schwärzlicher gefärbt. — Auch sondert sich hier nach längerem Stehen ein Niederschlag. — Ueberhaupt erscheint die Reaction der Eisensalze stets als eine der sichersten.
- 4) Die Galläpfelinctur erregt in der Regel in beiden Fällen nach einiger Zeit Trübungen. Auch hier muß ich den Beobachtungen Stolgens widersprechen, welcher nur einen sich bei A. erzeugenden Niederschlag annimmt.
- 5) Kalien erregen in beiden Fällen eine dunklere Nuance der Farbe. — Bei B. wird dieselbe mehr bräunlich.
- 6) Salzsaures Zinnoxidul erzeugt in beiden Flüssigkeiten schmutzig-gelbe Niederschläge. So auch
- 7) salpetersaures Quecksilberoxidul, Trübungen, mit nachfolgenden voluminösen Niederschlägen.

§. 129.

Bei Untersuchungen der, aus dem Körper auf irgend einem Wege gebrachten Substanz, wenn dieselbe vielleicht einen

Absud der gebachten Wurzel, oder Letztere in Masse enthält, hat man noch manche Vorsichtsmaßregeln zu berücksichtigen. — War der Absud vorhanden (angenommen, daß derselbe ohne Hülfe von brechenerregenden Mitteln, schon durch eigene Kraft die Ausleerung bewirkte), so muß darauf gedacht werden, daß bei der Gegenwart des gewöhnlichen Wassers schon durch die Blei- und Quecksilbersalze gewisse Trübungen entstehen. Hier würde daher die sicherste Reaction noch immer durch die Eisensalze bewerkstelligt werden können. Doch habe ich gefunden, daß bei Vorhandenseyn gelatinöser und schleimiger Ingredienzien auch die Reaction auf jenes Prüfungsmittel ungemein vermindert wird. Man wird daher hier am Zweckmäßigsten so handeln, daß die durchgeseihete und von den Gemengtheilen befreiete Flüssigkeit vorsichtig zur Trockniß verdunstet, und hierauf in der Kälte mit Alkohol der Digestion unterworfen wird. Diese ist im Stande, alle jene Substanzen der falschen Columba, welche hauptsächlich zur eigenthümlichen Reaction geschaffen sind, mehr isolirt zu extrahiren, und die nur im Wasser löslichen, fremdartigen Beimengungen zurückzulassen. — Ich habe absichtlich einen gerade nicht concentrirten Aufguß der unächten Columba mit schleimigen und mehligten Substanzen vermengt, und auf die benannte Weise näher der Untersuchung unterworfen.

Von den wirklich gallussäurehaltigen Aufgüssen u. s. w. unterscheidet sich eine solche Flüssigkeit schon durch die weit geringere Färbung und größere Bitterkeit, so auch die weniger adstringirende Substanz.

Die falsche Augusturarinde in ihren Absuden u. s. w. wird mehr oder weniger durch den Gehalt an Brucine errathen, welcher Stoff so leicht dem sorgsamem Beobachter nicht entgeht. (Man sehe jenen Artikel, wobei überhaupt über Untersuchungen dieser

Art noch einige Winke gegeben worden sind). — Die von uns schon häufig namhaft gemachten Abkochungen gewürzhafter Vegetabilien und Küchengewächse, scheinen vornehmlich beim Eisensalze der Reaction gerade nicht sehr hinderlich zu seyn. —

§. 130.

Fand man die Vergiftung durch die Pflanzensubstanz selbst geschehen, und wie denn zu vermuthen, in seinem Pulver, so wird das Flüssige sorgfältig durch die Leinwand vom Festen getrennt. — Man kann annehmen, daß durch Hülfe der thierischen Wärme ebenfalls der flüssigen Masse Bestandtheile der Columba (die außerdem leicht zu extrahiren ist) mitgetheilt worden ist, und daher diese nach vorhergehendem §. zu prüfen steht. — Der getrennte Körper qualificirt sich aber nun hauptsächlich zur Extraction mit Weingeist, und der Rückstand davon wiederum mit reinem Wasser, damit auf diesem Wege durch die vorbenannte sichere Prüfungsmethode das Corpus delicti nachgewiesen werden könne. —

§. 131.

Als sehr schwierig zeigen sich solche Untersuchungen, wenn der Magen oder die Contenta vielleicht metallische oder bedeutende saure Substanzen enthielten. —

Wein gefährdet in der Regel die gedachte Reaction nicht, Quecksilber- und Antimonial-Präparate würden aber die Sache sehr erschweren. Namentlich findet auch durch längere Einwirkung der Säure nach und nach eine Zersetzung dieser und ähnlicher Absude statt. So habe ich gefunden, daß gesäuertes Brod im Stande ist, nach einigen Stunden Berührung, in der Empfindlichkeit der Reaction, wie überhaupt bei dieser eine nachtheilige Veränderung hervorzubringen, wenn dasselbe mit jenen Infusionen bei mäßiger Wärme in unmittelbarer Berührung stand. —

hätt,
—
ohne
Kraft
daß
die
Hier
sien-
den,
dien-
ver-
so
bez
erauf
wird.
sum-
affen
Ibs-
Ich
un-
ver-
un-
w.
t ge-
ad-
wird
wel-
Man
ieser

Die Saamen des Stechapfels, *Datura Stramonium*, werden oft vom gemeinen Mann als äußerliches, linderndes Mittel, so auch vielleicht zu unerlaubten Zwecken benutzt. In letzterer Beziehung meistens in etwas gepulvertem Zustande und mit Brantwein versetzt. — Es ist bekannt, wie heroisch die Wirkungen, besonders im geistigen Auszuge sind.

Der geistige Auszug dieses Saamens besitzt für sich folgende Eigenschaften:

- 1) Ist die Farbe bei einem Theil des zerquetschten Saamens auf 16 Theile Weingeist nach mehrstündiger Digestion noch stets bräunlich-gelb.
 - 2) Der Geschmack bitterlich scharf, hintennach brennend.
 - 3) Findet keine Reaction auf gefärbte Papiere statt.
 - 4) Salpetersaures Silber erzeugt in der mit Wasser vermengten Tinctur momentan eine röthliche Färbung, nach und nach einen Niederschlag ablagernd.
 - 5) Essigsaures Blei einen grünlich-gelben Niederschlag.
 - 6) Salpetersaures Quecksilberoxidul zuerst einen grünlich-grauen Niederschlag, späterhin mehr schwärzlich werdend.
- In diesen und ähnlichen Fällen, die Wirkung des gedachten Quecksilbersalzes auf vegetabilische Stoffe betreffend, scheint es ausgemacht zu seyn, daß mehr oder weniger eine Desoxidation des Quecksilberoxiduls statt findet. In der That vermehrt sich nach längerer Zeit die tiefere Nuance der Farbe.
- 7) Binnchlorür erzeugt einen weißlich-grünen Niederschlag.
 - 8) Eisenchlorid bewirkt eine grauliche Färbung.

Auch andere abstringirende metallische Salze schienen Zersezungen herbeizuführen.

- 9) Kalken vermehrten die bräunliche Färbung, und Ammoniak schien einen geringen flockigen Niederschlag abzusondern. Vielleicht Daturin.

IV. Flüchtige Stoffe.

Jodine und deren Verbindungen.

§. 133.

Obgleich Magendie ¹⁾ die directe Schädlichkeit dieses so allgemein in Anwendung gesetzten Arzneimittels, einigermaßen in Abrede stellt, so sind dennoch von verschiedenen Ärzten hinreichende Beobachtungen vorhanden, wie man allerdings die Jodine unter den schädlich-wirkenden Substanzen mit Recht aufzuzählen vermag. — Ich selbst habe nach dem Genuße derselben und der Hydrojodinesäure, stets eine unangenehme Wirkung wahrgenommen, die sich hauptsächlich in Ekel (bei größern Dosen), Neigung zum Erbrechen und Schwächung der Verdauungswerkzeuge äußerte.

§. 134.

Soweit es hauptsächlich die Tendenz dieser Blätter anbetrißt, möchten wir die Jodine hinsichtlich ihrer Ausmittelung besonders von einer wichtigen chemischen Seite zu verhandeln haben. —

Es ist hier hauptsächlich der Umstand zu berücksichtigen,

¹⁾ Magendie „Vereitung und Anwendung einiger Arzneimittel u. s. w.

daß jener flüchtige Stoff in der Verbindung mancher thierischen und Pflanzen-Körper ohne gewisse Modification erleidet, und dadurch die Ausmittelung mehr erschwert wird. Dies ist namentlich mit der Jodine selbst der Fall, minder mit den hydrojodinsäuren Salzen. —

Ehe ich meine eigenen Beobachtungen anstelle, will ich zuvörderst diejenigen anderer Chemiker erwähnen, vornehmlich die Ausmittelung derselben in ihrer salinischen Verbindung.

§. 135.

Die meisten Verhandlungen, welche rücksichtlich des oben Gesagten seit einem gewissen Zeitraume erschienen sind, beschränken sich hauptsächlich auf die Auffindung der Jodine in den salinischen Rückständen, in welchen sie theils an Kali, theils an Kalk, durch den Wasserstoff als Hydrojodinsäure gebunden erscheint. So kann man diese Verbindung in dem eingedampften Rückstande mancher Seepflanzen, wie auch der Mutterlauge der Salzlaugen und des Seewassers wahrnehmen. — In manchen Fällen ist eine solche Verbindung gewiß als Product der vollführten Arbeiten zu betrachten. — Diejenigen, welche besonders über die Ausmittelung der gedachten Substanz ihre Beobachtungen mitgetheilt haben, sind Balard, Angelini, Liebig, Berzelius, Hensmans, doch nur insoweit, als es sich für die allgemeine Chemie eignete, und nicht speciell dem Gebiete der gerichtlichen Chemie angehörig. Die hauptsächlichsten Methoden, die für die Folge weiter unten nur dem Namen nach da angeführt werden sollen, wo ich von meinen eigenen Beobachtungen rede, und diese mit jenen verbinde, bestehen in Nachfolgendem :

Balard *) setzt der zu untersuchenden Flüssigkeit Stärke

1) Annales de Chimie et physique. XXVIII. 173.

mehl und etwas Schwefelsäure hinzu, und gießt vorsichtig etwas wässriges Chlor darüber, welches specifisch leichter, sich nicht mit dem Vorigen vermischt. An den Berührungspuncten beider Flüssigkeiten wird nach und nach ein blauer Streifen entstehen, der nach dem Grade der Verdünnung mehr oder minder Intensität besitzt und sich bei der Klarheit der oberen und unteren Schichten nicht verkennen läßt. Bei schwacher Bewegung entwickelt sich die blaue Farbe da, wo das Chlor mit der Flüssigkeit in Berührung gelangt; werden beide Flüssigkeiten durch Schütteln vereinigt, so verschwindet bei einem Ueberschuß von Chlor die blaue Farbe aufs Neue.

Sant u¹⁾ verdampft das Wasser, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die geistige Lösung, welche (bei Untersuchung der Mineralquellen) die salzsauren zerfließlichen Salze und das Jodinesalz enthält, löst den Rückstand in einer schwachen Stärkelösung auf, und setzt etwas Chlor zu, um die blaue Farbe zum Hervortreten zu bringen.

Liebig²⁾ behandelt die Mutterlauge mit salpetersaurem Silber, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser aus, und digerirt denselben mit Aehammonialliquor, wobei die Silberjodverbindung ungelöst zurückbleibt. —

Außerdem haben einige Chemiker in Vorschlag gebracht, die zu untersuchende Lauge, oder deren Rückstand unmittelbar mit Stärkemehl und Chlor zu versetzen, und nun nach und nach die Erzeugung der blauen Färbung, und mit ihr die Gegenwart der Jodine zu beweisen. Auch statt jener Säure ist zu

1) Giornale di fisica. Dec. 11. T. VIII. 45. Annales de Chimie XXVIII.

2) Kasners Archiv. V. 461.

verschiedenen Malen die Schwefelsäure in Vorschlag gebracht worden. —

§. 136.

Diese angeführten Beobachtungen ersuche ich seitens der gütigen Leser mit zu berücksichtigen, da vielleicht Fälle vorkommen könnten, auch bei gerichtlichen Untersuchungen, die Jodinsalze (mit genannten Basen erzeugt) aus andern salinischen Verbindungen näher zu erkennen. Zu gleicher Zeit auch noch nachstehende Experimente mit jenen, wo es passend ist, in mögliche Verbindung zu bringen.

Dublanc¹⁾ hat die Wirkung verschiedener Reagentien auf das hydrojodinsäure Kali erforscht, so auch den Grad der Verdünnung, bei welchem sich jene kräftig zeigten. —

Dublanc fand hauptsächlich, daß:

- 1) Eine Lösung des reinen hydrojodinsäuren Kalis aus 1 Theil Salze mit 1000 Theilen Wassers durch Chlorkalk eine gelbe Färbung erzeugte; dann, daß
- 2) In 1 Theil des Salzes mit 1250 Theilen Wasser, durch Nessler's Sublimat ein carmoisinrother Niederschlag erzeugt wird.
- 3) 1 Theil mit 3000 Theilen Wasser, mit Chlor eine gelblich-braune Färbung hervorbringe.
- 4) 1 Theil mit 6000 Wasser mit Salpetersäure eine gleiche Färbung erzeuge, so auch mit Schwefelsäure.
- 5) 1 Theil mit 12000 Theilen Wasser durch salzsaure Martinslösung, einen dunkelrothen Niederschlag hervorbringe.
- 6) 1 Theil mit 60000 Theilen der Flüssigkeit noch durch salpetersaures Quecksilberoxidul einen bemerklichen, grünlich-gelben Niederschlag zu erzeugen im Stande ist.

1) Journal de Chimie medicale. T. II. p. 120.

Zu bemerken sind hier noch die Versuche des Professors Silliman, welcher ebenfalls die Hydrojodinsäure als Reagens für das Platin in Vorschlag bringt, indem dieselbe, in die Lösung eines Platinsalzes getropft, eine dunkelweinrothe oder braunrothe Färbung erzeugt, welche nach Verlauf einiger Zeit bedeutend an Intensität zunimmt, indem sich gleichzeitig auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut von metallischem Platin zeigt. — Meischl¹⁾ hat ebenfalls ähnliche Beobachtungen gemacht und führt außerdem an, daß der erzeugte Niederschlag nach einiger Zeit ein schwärzliches Ansehen erhalte, und an der Oberfläche der Flüssigkeit einen Metallglanz bewirke, daß jedoch auch das salzsaure Palladium gegen die Hydrojodinsäure hinsichtlich der Färbung und Fällung sich ähnlich verhalte, jedoch auch bei concentrirter Lösung der eigene Metallglanz auf der Oberfläche fehle, der jedoch bei stark verdünnten Platinslösungen ebenfalls nicht zum Vorschein gebracht werde.

§. 137.

Ich habe eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand unternommen, und finde bei der Ausmittelung der hydrojodinsäuren Salze aus einer Flüssigkeit (ungefärbt) folgendes zu bemerken:

- 1) Erzeugt salpetersaures Silber, selbst bei hoher Verdünnung, einen Anfangs citrongelblichen, späterhin ins Dunkelbräunliche übergehenden Niederschlag, weder in zugesetzter überschüssiger Salpetersäure, noch freiem Ammoniak wiederum lösbar.
- 2) Goldlösung erzeugt bei 3000facher Verdünnung einen

¹⁾ Schweiggers J. N. N. XIII. 3. 85.
Kastners Archiv. V. 160.

citronengelben körnigen Niederschlag, im Ueberschuß der Salpetersalzsäure wiederum löslich nach einiger Zeit.

- 3) Essigsaures Blei erzeugt einen Anfangs gelblich = weißen Niederschlag, durch Salpetersäure, zuerst in geringem Maße hinzugesetzt, vorübergehend gelblich gefärbt werdend, und bei größerem Zusatz wird die Säure das Fluidum wiederum wasserhell auflären.
- 4) Salpetersaures Quecksilberoxidul bei sehr hohen Graden der Verdünnung einen grünlich = gelben Niederschlag schwer löslich in zugesetzter Salpetersäure.
- 5) Chlorinefalk wird durch nicht zu verdünnte Lösungen des hydrojodinesauren Kalis, oberhalb der Flächen amethystartig, ins Bräunliche übergehend, gefärbt. Uebrigens verschwindet diese Farbe, wenn der Chlorinefalk länger der Einwirkung des Wassers und der Luft ausgesetzt bleibt.
- 6) Salzaures Quecksilberoxid erzeugt noch bei einigen tausendfachen Verdünnungen durch den ersten Zusatz einen gelben, nach und nach ins Carmoisinrothe sich neigenden Niederschlag, dessen Farbe auch durch langes Stehen constant bleibt. Der Niederschlag ist in Salpetersäure unlöslich.
- 7) Salpetersaures Quecksilberoxid erzeugt einen gelben flockigen Niederschlag, nach und nach in Säure lösbar.

Die Quecksilber-Niederschläge sind außerdem mehr oder weniger in Ammonik auflöslich. —

- 8) Die salzsaure Platinlösung bleibt stets ein höchst empfindliches Reagens. Schon bei einer 16000fachen Verdünnung des reinen Salzes wird für den ersten Augenblick zuerst eine weingelbliche Färbung erzeugt, welche nach und nach ins Bräunliche übergeht, sich oberhalb mit einer metallischen Haut belegt, und nach Verlauf von einigen Stunden eine undurchsichtige Flüssigkeit darstellt,

zu b
ten
rische
in d
u. f.
Reac
länge
Ban
tallif
salze.
Wir
mein
dinsa
als
ter
iene
Sto
fäch
mehl
den,
und

aus welcher sich späterhin ein flockiger = bräunlich = schwarzer Niederschlag ablagert, welcher unter Erzeugung einer gelblichen Flüssigkeit in überschüssigem Ammoniak lösbar ist.

§. 138.

Dieser Versuch mit salzsaurer Platinlösung, ist vorzugsweise zu berücksichtigen, da sich derselbe auch fast unter allen bekannten Umständen, nämlich wenn die von uns oft erwähnten thierischen und vegetabilischen Substanzen gegenwärtig seyn sollten, in der Hauptsache gleich bleibt. — Milch, mehligte Speisen u. s. w. hemmen nur dadurch die Erscheinung, indem sie die Reaction nicht fast so augenblicklich, sondern erst nach Verlauf längerer Zeit geschehen lassen. — Wir wissen aus dem ersten Bande dieses Werkes, wie sehr sonst die adstringirenden metallischen Verbindungen, namentlich Quecksilber-, Silber-, Bleisalze, durch den Einfluß jener fremdartigen Körper in ihren Wirkungen so sehr modificirt werden, und namentlich findet dies, meinen Beobachtungen zufolge, auch so sehr bei diesen hydrojodinsaurigen Salzen statt, daß die obengedachten Reagentien nicht als — entscheidend — betrachtet werden dürfen. —

Wie man in diesen Fällen zu operiren hat, habe ich weiter unten bei der Jode selbst erwähnt, wie dann auch noch jene Versuche stets berücksichtigt werden müssen. —

§. 139.

Die Art und Weise, sich von der Gegenwart des einfachen Stoffes — der Jodine — selbst zu überzeugen, beruht hauptsächlich bei klaren Flüssigkeiten darin, daß dieselben mit Stärkemehl (gewöhnlich im mit Wasser gelbsten Zustande) vermischt werden, wobei die blaue Färbung die Gegenwart der Jodine andeutet.

§. 140.

Ich habe hierüber verschiedentlich Beobachtungen angestellt, und wollte folgende namhaft machen :

schuß der
Zeit.

h = weißen
geringem
werdend,
Fluidum

a Graden
überschlag

ngen des
amethyls

Uebrigens
ist länger

zeit bleibt
igen tau

sch einet
neigen den

ehen com
unlöslich

iben floß
bar.

mehr ober

empfind

Verdünn

ugenblick

che nach

halb mit

lauf von

darstellt,

- 1) $\frac{1}{2}$ Gran Jodine (= vier Tropfen einer alkoholischen concentrirten braunen Lösung) wurde mit vier Unzen kaltem Wasser vermischt, und nun sowohl fein geriebenes Amylum, wie auch Kleisterstärke, auf Streifen Papier gebracht, damit in Verbindung gesetzt. In beiden Fällen wurde noch deutliche Reaction durch die blaue Färbung wahrgenommen. — Daß zu Boden gefallene Amylon schien hier stärkere Intensität zu erhalten; auch späterhin zeigten mir Versuche, daß diese letzte Anwendung in manchen Fällen wohl vorzuziehen seyn möchte. —
- 2) Die obengedachte Flüssigkeit wurde in einem Destillationsapparate so erhitzt, daß an der Mündung der Retorte Papierstreifen mit Amylum-Lösung befestigt, in die Retorte herabgingen. — Bei $+ 30^{\circ}$ R. erhielten dieselben die bläuliche Färbung. — Bei einer Wärme von $+ 60^{\circ}$ R. wurde jedoch eine solche Färbung nicht sichtbar, da sodann zu plötzlich die Jodine verflüchtigt wird.
- 3) Der Zusatz von weniger Säure scheint der Reaction nicht hinderlich zu seyn. 2 Tropfen (= $\frac{1}{8}$ Gran Jode) jener alkoholischen Lösung mit 3 Unzen Wasser, und einigen Tropfen Salpetersäure vermischt, waren fast nach einigen Secunden im Stande Amylonpulver amethystartig, jedoch nach längerer Einwirkung der Flüssigkeit, ins Röthliche übergehend, zu färben.
- 4) Unter ähnlichen Umständen einige Tropfen Ammoniak hinzugesügt, blieb die Erscheinung weg. — Bei Zusatz einiger zur Neutralisation und geringem Ueberschusse nothwendiger Säure, zeigte sich sofort die eigenthümliche Reaction.
- 5) Milch wurde unter ähnlichen Verhältnissen mit Jode vermengt, jedoch wurde weder $\frac{1}{10}$ noch $\frac{1}{8}$ Gran Jode in 4 Unzen

Unzen durch die mechanische Verbindung mit Amylum angedeutet; $\frac{1}{4}$ Gran zeigte sich jedoch dadurch an, daß wie bei 2) die Erhitzung vorgenommen wurde. Schneller ging dieses durch einen geringen Zusatz von Salpetersäure von Statten, welche eine Coagulation der Milch schon bei den niederen Hitzgraden, und die Abscheidung der Jode in Dunsiggestalt veranlaßte.

6) Zuckersaft hemmt für den Augenblick beim Zusatz des Stärkepulsvers die Reaction, jedoch tritt nach einigen Minuten bei obiger Quantität schon die Reaction ein. —

7) Eine Emulsion aus 5j Gummi und 5j Del mit 2 Unzen Wasser, erhalten momentan Reaction mit Amylonpulver durch $\frac{1}{32}$ Gran Jodine, stets mit Alkohol gelöst hinzugesetzt. — Setzt man diese letztere Tinktur, der mit Amylon vermengten Flüssigkeit hinzu, so erzeugt sich gleichsam auf der Oberfläche ein blaulich gefärbter Stern. — Der Uebergang der Farbe zur blauen fängt oft mit der röthlichen an.

8) Eigelb und Eiweiß liefern momentan keine Reaction nach bekannter Weise und unter ähnlichen Verhältnissen der Jodine. Erst bei 1 Theil Eiweißes (auch Eigelb) mit 16 Theilen Wasser, im Ganzen 4 Unzen der Flüssigkeit, und mit der vierfachen Menge der Jodine wie gewöhnlich behandelt, zeigte durch Amylum schwache Reaction. Hier wirkt die Stärke in ihrem mit heißem Wasser gelösten Zustande weit empfindlicher.

Bei den gefärbten Flüssigkeiten, namentlich den braunen, hat man mit mehr Schwierigkeiten zu kämpfen. Es wurden hier noch nachstehende Beobachtungen angestellt:

9) Unter ähnlichen Verhältnissen, wie oben angedeutet worden, Jode mit mäßigem Caffeeabsud versetzt. Es sind

hier einige Wege zur Ausmittlung einzuschlagen, z. E.

- a) durch Hinzutropfen einer geringen Quantität von Säure und Zusatz des gepulverten Amylons. Dieses wird beim langsamen Niedersinken nach und nach bläulich gefärbt erscheinen, vorzüglich, wenn die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit wenigem kaltem Wasser ausgesüßt wird; so auch
- b) durch das Erhitzen im obengedachten Destillationsapparate.

Diese letzte Operation mögte die empfehlenswerthere seyn.

§. 141.

Die mehrlartigen Pflanzenstoffe, die wir sehr häufig in den genossenen Speisen erachten können, ergeben übrigens die Gegenwart der Jodine in den meisten Fällen durch die vorhandene blaue Färbung, den Umständen nach mehr oder minder stark. Man muß daher bei der, etwa durch Ausleerung des Magens oder durch Obduction erhaltenen Substanz auf diesen Umstand aufmerksam seyn, und die erhaltene Verbindung mit Jodine und Stärke und Erhitzung u. s. w. mehr der Prüfung unterwerfen. —

Uebrigens läßt es sich wohl denken, daß bei allen möglichen Vergiftungsfällen, die durch Jodine plötzlich entstehen, schon eine beträchtliche Quantität dieser letzteren als vorhanden gedacht werden muß, und daher die Ausmittlungsmethode minder schwierig durchzuführen seyn mögte. —

§. 142.

Petersilienabsud hindert die Reaction sehr. — Man operirt hier zweckmäßig, der filtrirten jodhaltigen Flüssigkeit gepulvertes Amylum hinzuzusetzen, und wird nun mehr die Empfindlichkeit wahrnehmen. Es wird durch Jodalkohol und einen

concentrirten Absud dieser Pflanze, eine bräunliche Flüssigkeit dargestellt. —

Ganz verschieden wirkt jedoch eine Zwiebelabkochung. Vermöge des Gehaltes an mehrlartigen Substanzen, bewirkt eine geringe Menge Jodalkohols schon eine bläulich gefärbte Flüssigkeit, späterhin an Intensität zunehmend, jedoch durch einige Erhitzung wiederum verschwindend. Etwas Amylum bewirkt sehr bald die bekannte Reaction. —

Theeausguss ist in jeder Beziehung auch der Ausmittlung geringer Quantitäten der Jode nachtheilig. Man verfährt ähnlich wie bei den gefärbten Pflanzenstoffen.

Thierische Gallerte hemmt die Reaction, hebt sie jedoch nicht auf.

§. 143.

Hinsichtlich der salzsauren Platinalösung will ich auch hier noch den Umstand erwähnen, daß der Zusatz des Jodinealkohols zu einer solchen keine bemerkbare chemische Einwirkung veranlaßt; dagegen eine plötzliche Veränderung der hellgelben Farbe ins Dunklere statt findet, wenn das Fluidum gelinde erwärmt wird.

Höchst wahrscheinlich bildet sich, unter dazu geeigneten Fällen, wohl eine Jodwasserstoffverbindung.

Aus den eben erwähnten Versuchen über die Jodine selbst, wird bei vorkommenden Fällen der chemisch gerichtlichen Ausmittlung das Nähere entnommen werden können. Man muß daher stets auf die gefärbten Substanzen (vielleicht amyulumhaltigen) der Contenta und des Magens selbst aufmerksam seyn, diese sondern, nun mit kaltem Wasser ausspülen, und die Flüssigkeiten auf die verschiedentlich bemerkte Weise der Untersuchung unterwerfen.

Hinsichtlich der Ausmittlung des Jodinealkohols, oder über-

haupt der hydrojodinesauren Verbindungen hätte ich noch einiges zu bemerken. —

§. 144.

Die Hauptresultate meiner Beobachtungen mögten in nachfolgenden bestehen:

1) noch bis zu hohen Graden der Verdünnung ist die Gegenwart der hydrojodinsäuren Salze zu ermitteln, wenn, selbst bei einer 30,000fachen Verdünnung des Salzes mit einer ungefärbten Flüssigkeit (Wasser) letztere im Kolben unter Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure, ungefähr einem Gran schwarzen feinen Manganoxide und dem Doppelten des Gewichtes von letzterem an gepulverten Amylon, erwärmt wird, ohngefähr zu 40 — 50° R. Man wird hier deutlich eine amethystblaue Färbung wahrnehmen, während bei 15,000facher Verdünnung die Farbe mehr blau erscheint.

Ich fand diese Methode, worauf uns ursprünglich schon der Fabrikant Courtois leitete, späterhin bestätigt durch Turner u., in den meisten Fällen weit zweckmäßiger, als die von Balard, Cantu und Liebig angegebenen, oben bemerkten Ausmittlungsmethoden, vorzüglich, wenn man mit keiner extractivstoffhaltigen Flüssigkeit zu arbeiten hat.

2) Eiweiß hemmt auf diese Weise die Reaction; diese letztere tritt jedoch durch deutliches Blaufärben der Flüssigkeit bei einer Verdünnung = 7000 des hydrojodinsäuren Kalis ein. Man wird nach Verlauf mehrerer Stunden jedoch bei dem Coagulum eine größere Intensität der Farbe wahrnehmen können, indem sich gleichzeitig aus der Flüssigkeit kleine grünlich-blaue Pünktchen am Glase ablagern.

Bei diesen Versuchen muß ja stets die zu große Erwärmung vermieden werden.

- 3) Vegetabilische Absude scheinen der Reaction nicht hinderlich zu seyn, nämlich die als Küchenkräuter bekannten.
- 4) Die Milch wird durch den benannten Zusatz von Säure unter Erwärmung bald coagulirt, wobei in der molkenartigen Flüssigkeit, unter obigen Umständen, dennoch sichtbarlich die blaue Färbung zu bemerken ist.
- 5) Fleischbrühe scheint ebenfalls die Empfindlichkeit nicht zu vermindern;
- 6) der Wein jedoch eine Veränderung der Farbe ins Gelbe zu bewerkstelligen, welche Erscheinung namentlich durch den Zusatz der Salpetersäure statt findet. — Andere, mehr im gemeinen Leben als Nahrungsmittel angewandte, Speisen scheinen keinen besondern Einfluß auszuüben, ausgenommen diejenigen, welche mehrartiger Natur sind, und wenn Säure vorhanden gewesen ist.

§. 145.

Uebrigens fand ich in mehrfacher Beziehung die Schwefelsäure der Salzsäure und Salpetersäure vorzuziehen. Die Salzsäure löst namentlich sehr leicht das im schwarzen Manganoxide stets vorhandene Eisen, wobei das salzsaure Eisenoxid nachtheilig auf das Jodsalz zu wirken scheint. In vielen dieser Fälle wurde eine gelbliche Flüssigkeit, statt der gefärbten blauen erzeugt.

Eben so muß man aufmerksam auf den Zusatz des Manganoxides seyn, da schon einige Gran mehr ebenfalls die Empfindlichkeit zu vermindern scheinen.

Wir können annehmen, daß häufig in den im Magen befindlichen Speisen salzsaures Natron vorhanden ist.

Ich habe mehrere Versuche mit Verbindungen von Jodsalz, salzsaurem Natron, Schwefelsäure und Manganoxid nebst Amy-

sum unternommen, alles in einem gewissen Verhältnisse. Schon vor dem Erwärmen (wie auch bei den frühern Versuchen, jedoch stets nach längerer Einwirkung) zeigte sich bläuliche Reaction bei 12000facher Verdünnung des Jodsalzes, doch zuletzt ging die Flüssigkeit mehr ins Grünliche über. Das erzeugte Chlor schien anfangs schneller zu wirken, doch späterhin durch seine eigene Zersetzung vielleicht, einige Modificationen herbei zu führen. In der That fand ich die Anwendung der wässrigen Chlorine wie auch des Chlorgases bei solchen Ausmittelungen und den gedachten Umständen, mit mehreren Körpern in Verbindung gebracht, sehr häufig ungleichmäßige Wirkungen ausüben, denen zufolge die anfänglich entstandene Amethystfarbe mehr ins Gelbliche überging. Die überstehende Flüssigkeit enthielt dann auch immer Spuren von salzsaurem Eisenoxide und des Mangans.

§. 146.

Ich möchte in Vorschlag bringen, bei der durch das Erbrechen erhaltenen Substanz, die muthmaßlich hydrojodinsaures Salz enthält, durch das Filtrum die Flüssigkeiten von den compacten Körpern zu trennen, sodann zur Trocknis zu verdunsten, und nun die gedachten Versuche nach Cantu's Verfahren, vorzunehmen. Ist der Rückstand durch Extractivstoff u. s. w. braun gefärbt, so muß derselbe mit wenig Wasser gelöst, im Destillationsapparate nach bekannten Vorsichtsmaßregeln mit Schwefelsäure, Manganoxid, zur Trocknis verdunstet werden, wobei in der Vorlage dünne Stärkekügelchen vorhanden ist, welche auf ihrer Oberfläche sehr bald durch die violetten Dämpfe der Jodine intensiv indigoblau gefärbt erscheinen wird.

Die auf dem Filter verbliebene Substanz wird, wenn im Magen Stärkemehl vorhanden war, so auch Jodinesalz, blau gefärbt erscheinen, wenn man sie den Chlordämpfen aussetzt. Auch

Schwefelsäure und Manganoxid können bei dünnen breiähnlichen Massen in Vorschlag gebracht werden. —

§. 147.

Herr Bennerscheidt*) hat auch über die Auffindung der Jodine im Blute Versuche angestellt und zwar bei einem Individuum, welches längere Zeit hindurch mit Jodsalbe einge-
rieben war. Es wurde zu diesem Behuf das Blutwasser zuerst gesondert, mit einem Quentchen kohlen-säuerlichen Kali versetzt, zur Trockniß verdunstet, und alles fein gerieben, sodann die Masse mit absolutem Alkohol digerirt und weiter mit aller Vorsicht auf einen Jodgehalt geprüft, aber hier keine Spur desselben aufgefunden.

Der Blutkuchen wurde dagegen mit einer Unze kohlen-säuerlichen reinen Natrons vermischt, eingetrocknet, gepulvert und in zwei Theile getheilt. Der eine Antheil, mit noch zwei Drachmen Natron vermischt, wurde im bedeckten Siegel bei mäßigem Feuer verbrannt, das rückständige weiße Salz gelöst, und sorgfältig gesammelt, zur Trockniß verdunstet, und nun im feingeriebenen Zustande mit Alkohol von 85° ausgezogen. Dieser geistige Rückstand verdampft, hinterließ einen salzigen Rückstand, der, mit schwacher Stärkemehl-lösung aufgenommen, dann vorsichtig mit Chlor versetzt, sogleich eine bläuliche Färbung verrieth.

Der andere Antheil mit Natron getrockneten Blutes, wurde gleich mit Alkohol angerieben und digerirt, der Auszug mit thierischer Kohle entfärbt, abgeraucht und auf dieselbe Art auf Jod geprüft. Dieser Versuch lieferte kein so befriedigendes Resultat

*) Archiv des norddeutschen Apothekervereins Bd. 22. Heft 4. S. 28 etc.

als die vorige Probe, jedoch konnte die blaue Färbung wahrgenommen werden.

Diese Methode könnte dann im Durchschnitt empfohlen werden, wenn die Iodine als solche zu vermuthen ist, und nur durch Hülfe der Kalien „hydrojodsaure“ Verbindungen erzeugt würden.

Ich habe zu mehrerer Bestätigung Blut mit Iodine und deren Salzen vermischt, und hier die löslichen jedoch auch im Blutwasser vorgefunden, eben so wie alkoholische Tinktur sich mit dem Cruor zu verbinden scheint, und hier nach der obigen Behandlung mit Natron, als hydrojodsaures Natron, auswies. — Uebrigens mögten Vergiftungsfälle dieser Art unter die seltneren zu zählen seyn. —

Die geistigen Gifte.

§. 148.

Unter dieser Rubrik haben wir eine ganz besondere Art von Giften zu berücksichtigen, die besonders dem Physiologen von Interesse sind; denn es darf wohl nicht geleugnet werden, wie sehr sie einen Einfluß auf den thierischen Haushalt ausüben. Ohne mich jedoch, als dem vorgesezten Ziele fremd, darauf einzulassen, wie z. E. der langjährige Genuß geistiger Getränke, im Uebermaß genommen, schädlich wirken kann, sey es mir nur erlaubt, solche gewisse Fälle anzuführen, wo gleichsam momentan eine Vergiftung und aus ihr eine Auflösung der Theile erfolgen kann.

Die Symptome einer solchen Vergiftung sind überzeugend — und wahrlich nicht selten. Hierher haben wir namentlich die verschiedenen Grade des Rausches und der Trunkenheit zu zählen, welche von Drfila*) kurz und bündig verhandelt worden

*) Dessen Toxikologie.

finb. — Wir können die geistigen (namentlich den Alkohol im Vergleich des Wassers überwiegenden) Getränke in der That mehr den direkt, als indirekt wirkenden Giften zuzählen, welche letztere Abtheilung natürlich nur diejenigen Substanzen in sich begreift, die im ungewöhnlichen Uebermaß genossen, nur schädlich, und zwar in der Regel so wirken, daß sie die Functionen der Verdauungswerkzeuge u. s. w. in erschlafften Zustand versetzen.

Unter den gedachten geistigen Giften begreife ich hauptsächlich den Alkohol im gewässerten und möglichst wasserfreien Zustande, ferner die weingeisthaltig = aetherischen Flüssigkeiten, und zuletzt die Aetherarten. Diese können wiederum verschiedener Unterabtheilungen zugetheilt werden, nämlich:

- a) einer Solchen, die unmittelbar durch ihre Gesamtmasse, oder durch die combinirten Elemente wirkt;
- b) derjenigen endlich, welche bei der Berührung der organischen Theile, unter Mitwirkung der Imponderabilien (Licht und Wärme), in sich eine Zersetzung erleidet, und durch die zunächst liegenden (noch nicht völlig elementarisch zergliederbaren) Bestandtheile die zerstörenden Eigenschaften äußert.

Als Beispiel dürfte für den ersten Fall der reine Schwefeläether, für den letztern der Salpeter = Chlor = Arsenik = Fluß = Aether angeführt werden. — Wir wissen wenigstens so viel aus den Verhandlungen über diese Substanz, daß unter Mitwirkung der Wärme, des Lichtes, gewisser Gasarten, leicht eine Entmischung der letztgedachten Aetherarten so statt findet, daß die Säure in einen freien Zustand versetzt wird. Angewendet für unsern Fall, würde die freigewordene Säure sowohl, als der Alkohol, gemeinsam oder isolirt, auf das thierische Organ wirken.

§. 149.

Die Ausmittelung der einfach geistigen Mittel, so z. B. des

Weingeistes, nach dessen augenblicklichen übermäßigen Genuß ein plötzlicher Tod erfolgte, ist sehr häufig dann mit Schwierigkeiten verbunden und wir sind nicht selten in den Fall versetzt, aus secundären Erscheinungen die primitive Ursache abzuleiten. In solchen Umständen muß dann die Physiologie zu Hülfe kommen.

§. 150.

Der Alkohol,

oder wasserfreier Weingeist ist als Ursache der schädlichen Eigenschaften des übermäßig genossenen Brantweins bekannt. Für sich im möglichst entwässerten Zustande zeigt er natürlich bei geringeren Gaben, und im kürzeren Zeitraume, mehr heroische Wirkungen.

Es sind nicht selten Fälle bekannt, daß Individuen durch einen solchen Genuß einen plötzlichen Tod erlitten haben, und dann auch gewisse Nebenumstände vorhanden seyn können, welche in gerichtlich medicinischer Hinsicht eine Obduction herbei wünschen lassen. So war es vor mehreren Jahren hier der Fall, wo ein robuster Arbeiter das Opfer seiner Trinkbegierde so wurde, daß derselbe sich verpflichtete, mehrere Quartier Brantweins (von 30 p. c. Richter Alkoholgehalt) in einem geringen Zeitraume auszuleeren. —

§. 151.

Es wurde bald unter Aufsicht des Dr. Siclers zu einer Obduction geschritten, und ich beauftragt, mit den bekannten Vorsichtsmaßregeln eine Untersuchung dahin anzustellen, ob nicht vielleicht auch noch andere schädliche Körper die Ursache des erfolgten Todes hätten seyn können. Mein Augenmerk war übrigens darauf gerichtet, nach Möglichkeit Alkohol aus dem Inhalte

des Magens darzustellen, welcher beiläufig gesagt Spuren der Entzündung besaß. —

Es wurde beim Oeffnen desselben sofort ein ungemein durchdringender säuerlicher Geruch wahrgenommen, und ein Magma von Speisen, namentlich in Verdauung begriffener Kartoffeln, welche feste Substanzen von der flüssigen Masse getrennt wurden. Die Flüssigkeit selbst wurde vorsichtig im Destillationsapparate jener Procebur unterworfen. Uebrigens reagierte sie stark säuerlich auf Lacomuspapier.

Nachdem der $\frac{1}{2}$ Theil der Flüssigkeit abdestillirt worden, wurde die Vorlage abgenommen. Es war nicht möglich, einen Gehalt an Alkohol vorzufinden, wohl aber war statt des Weingeistes eine säuerliche Flüssigkeit übergegangen, welche noch Antheile jener Substanz enthielt, die wir mit dem Namen Fuselöl (auch wohl durch Anbrennen des Maischproductes in dem Destillationsapparate erzeugt) bezeichnen, und die nach Brandes u. A. mit schädlichen Eigenschaften ausgerüstet seyn soll.

Der Rückstand in der Retorte wurde bis zur Hälfte überdestillirt, und sodann das Product der Destillation von bedeutenderer Schärfe, wie das frühere, mit kohlensaurem Kalk (reinen) behandelt, und alles gelinde zur Trockniß verdunstet. Dieser Rückstand wurde darauf mit verhältnismäßiger Menge mäßig verdünnter Schwefelsäure abermals in den Destillationsapparat gebracht, und hierauf bei vorsichtiger Leitung derselben eine stehendsäuerliche Flüssigkeit erhalten, welche ganz die Eigenschaften einer verdünnten Essigsäure besaß, und außerdem noch mit wenigen empyreumatischen Theilen verunreinigt war. — Von diesen Lehteren konnte sie sehr schwer gereinigt werden, und auch dies möchte ich der Gegenwart des Fuselöls zuschreiben.

§. 152.

Den angestellten Beobachtungen zufolge, ist es wohl nicht

zu bezweifeln, daß schon binnen wenigen Stunden, unterstützt durch die thierische Wärme, so wie durch die Gegenwart des Zuckersstoffes und Kleber der Kartoffeln, der Weingeist in eine säuerliche (Essig-) Gährung überging, mithin die letzten Atome desselben verflüchtigt wurden.

Sind solche zur sauern Gährung geneigte Substanzen nicht vorhanden, so dürfte der Proceß bedeutend weiter hinausgeschoben werden. — Uebrigens ist wohl nicht zu bemerken, wie Metamorphosen dieser Art in der wärmeren Jahreszeit ungleich schneller von Statten gehen als in den kältern Tagen.

Ich habe schon mehrere Gegenversuche über diesen verhandelten Punct angestellt, und gefunden, daß allerdings durch die mehl- und zuckerstoffhaltigen Körper der Alkohol (mit Wasser verbunden) sehr leicht in Essiggährung übergeht. Hierüber war ja auch in neuester Zeit, in technischer Hinsicht, vieles verhandelt worden.

Es ist zugleich meine Absicht, nun darauf aufmerksam zu machen, daß die vorhandene Essigsäure, wie oben bemerkt, sehr gut als secundaires Bestätigungsmittel des genossenen Weingeistes betrachtet werden kann, aber nur nach dem Tode; denn bei voller Lebensthätigkeit und der Respiration mögte sehr bald der Alkohol dem thierischen Körper entnommen werden. —

§. 153.

Das, was hier vom Weingeiste gesagt worden, gilt nun gleichfalls von andern weingeisthaltigen Getränken, wohin z. B. der Wein, Liqueure zu zählen sind. Diese letzteren mögten durch den vorwaltenden Zuckersstoffgehalt ungleich schneller, unter angeführten Verhältnissen, zur sauern Gährung übertreten. — So fand ich es mit nachgemachten Versuchen auch mit dem Rum bestätigt.

Es bewirkt die Anwendung des Alkohols, äußerlich namentlich, die Herbeiführung des Todes, indem derselbe in die Vene

u. s. w. gespritzt wird. Dies hat für uns hier ein geringeres Interesse, indem wir nicht im Stande sind, die Gegenwart des selben evident nachzuweisen.

§. 154.

Die Meinung des gemeinen Mannes, daß der Weingeist der Frucht verschiedentlich und der Kornbrantwein minder schädlich, als derjenige der Kartoffeln wirke, hat darin etwas für sich, daß das den Brantwein so leicht begleitende Empyreuma gewöhnlich im Kartoffelnbrantwein in größerer Menge vorhanden ist, als im Fruchtbrantwein. Erstere sind mehr der Zersetzung ausgesetzt. Bei Letzteren befindet sich das eben bemerkte Fufesöl mehr gebildet. Uebrigens scheinen diese fremdartigen Beimischungen schwer im thierischen Körper zersetzbar zu seyn, woran dann wohl der Schwindel und die lange Eingenommenheit des Kopfes herrühren mag. — Ueber die Gegenwart dieser Letzteren, vermögen wohl einzig die Geruchsorgane zu entscheiden.

§. 155.

Wenn durch Erbrechen eine weingeisthaltige Flüssigkeit aus dem Körper entfernt wurde, so ist es gemeinlich noch Zeit, den Alkohol in selbiger nachzuweisen. Man schreitet sofort zur Destillation. Es giebt Fälle, daß man übermäßige Trinker, als gegenwirkendes Mittel, ölige Flüssigkeiten genießen läßt. Ich habe hier Gelegenheit gehabt ein Magma zu untersuchen, welches aus Brantwein, Baumöl und theils unverdauten Speisfen bestand, indem das Del einem im dritten Grade mit Brantwein berauschten Individuum, zur Linderung eingegeben wurde. Es erregte heftiges Erbrechen. Die Flüssigkeit wurde in einem Recipienten gesammelt, sodann nach ruhigem Stehen das Del abgenommen und der Rückstand, in welchem stets noch Deltheilchen umherschwammen, mit Nalkali in hinreichender Menge zur Saponification geschüttelt, und hierauf nach bemerkter Me-

thode durch Destillation des Weingeistes abgetrieben, welcher zur völligen Reinigung und größern Concentration noch außerdem mit trockenem salzsauren Kalke einer Destillation unterworfen wird. Uebrigens versteht es sich von selbst, daß vorher die größern Substanzen mittelst des Durchsiehens gesondert werden. Del, mit wässrigem Alkohol der Destillation unterworfen, hat stets einen Verlust des ersteren zur Folge, und dieser muß, namentlich bei gewöhnlichen Untersuchungen, möglichst umgangen werden.

§. 156.

Die Aetherarten

rechnen wir zu der gebachten Abtheilung von b. Wir betrachten hier hauptsächlich nur die mehr officinellen Aetherarten.

Der Schwefel- und Essig-Aether wirken auf eine mehr directe Weise, indem sie auch (muthmaßlich) bei der Berührung mit den thierischen Organen keine Zersetzung (wenigstens in nahe liegende Bestandtheile) erleiden. Aber eben deshalb ist es auch ungemein schwierig, indem ihnen im höchsten Grade flüchtige Eigenschaften zugeschrieben werden, sie als Corpus delicti dem Körper zu entnehmen. Wenn Aether mit gewissen (erkalteten) Speisen im verschlossenen Gefäße geschüttet wird, so hält der Geruch nach selbigen wohl noch einige Zeit an, jedoch ist schon eine geringe erhöhte Temperatur, wie die des menschlichen Körpers, im Stande, eine totale Verflüchtigung zu veranlassen. Schon durch die Respiration eines dahin sterbenden Individuums können die letzten Antheile Aethers verjagt werden. —

§. 157.

Der Salpeter- und Chlor-Aether zeigen dagegen andere

Eigenschaften. Im gewöhnlichen Falle mögte der erstere sich hauptsächlich vorfinden.

Wenn der Salpeteräther, selbst ohne Einwirkung der atmosphärischen Luft, oder des Sauerstoffgases, einige Zeit mit organischen Substanzen unter Zutritt des Wärmestoffes verbunden war, so geschieht eine Zersetzung dergestalt, daß Salpetersäure und salpeterhalbsaures Gas frei wird, diese sodann gemeinschaftlich auf die Membranen einwirken, indem die *substantia amara Velteri* entsteht und seiner Seits ebenfalls Reactionen ausübt. Uebrigens versteht es sich von selbst, daß die schädlichen Wirkungen dieser Flüssigkeiten nur dann statt finden, wenn bedeutende Quantitäten des Salpeteräthers gegeben, und außerdem der Inhalt des Magens nicht mit zu vielen Verdünnungsmitteln angefüllt war. Aus eigener Erfahrung kann ich übrigens nach dem Genuß von wenigem Salpeteräther bezeugen, wie stets jene freien Säuren erzeugt, und nach einer widernatürlichen Ausleerung dieselben durch Reaction leicht angezeigt wurden.

Selbst der Speichel übt Einwirkung auf das Lacinuspapier aus. Daß eine Zersetzung des Salpeteräthers übrigens dann noch mehr begünstiget wird, sobald im Magen unverdaute Fleischspeisen vorhanden sind, bedarf wohl keiner Erwähnung. Was nun die Ausmittelung der Salpeter- und salpetrigen Säuren anbelangt, so weise ich auf jene Artikel selbst zurück, und will bei geringen Quantitäten nur noch die von Wurzer gelieferte Anleitung anführen.

Demzufolge wird die saure Flüssigkeit mit Kali neutralisirt, und zur Trockniß verdunstet, in ein passendes Gläschen (zum Theil) gegeben und zu gleicher Zeit ein dünnes Streifchen, vermittelst Hausenblasenlösung, bereitetes englisches Pflaster darin gesteckt. Dieser Streifen berührt mit einem Ende den Boden. Man übergießt behutsam das Salz mit concentrirter Schwefel-

säure, und verstopft es sodann. War nun Salpetersäure vorhanden, so wird nach einiger Zeit das Häutchen zu einer gelblich-schäumenden Masse, die stark klebt, und zwischen den Fingern in feinen Fäden ziehbar ist, zerfressen seyn. Die Luft im Glase darf übrigens nicht trocken seyn; man hat daher behutsam nur so viel Schwefelsäure zuzusetzen, als zur Zerlegung des Salzes erforderlich ist. Auch verhindern einige Tropfen Wasser diese Erscheinung. Die Hausenblase wirkt hier identisch mit andern Theilen des thierischen Reiches.

Andere Reactionen sind bei der Salpetersäure nachzusehen.

Der Chloräther kommt selten vor. Die Zerlegung wird mehr durch Wasserstoff aus wässrigen Theilen unter Mitwirkung der thierischen Wärme bedingt, und wir verweisen, hinsichtlich der Ausmittelung der erzeugten freien Säure, auf den Artikel Salzsäure. —

V. Thierische Gifte.

§. 158.

Zu dieser Abtheilung hätten wir gleichfalls die Blausäure zählen können, jedoch schien es mir gerathener, sie bei den Pflanzengiften aus der Ursache zu verhandeln, indem sie, bei dem Vorhandenseyn im thierischen Reiche, wohl selten durch die Natur selbst erzeugt worden, sondern mehr ein Product gewisser Zufälligkeiten ausmacht. — Im andern organischen Reiche ist sie dagegen, wie bekannt, schon auf natürlichem Wege erzeugt, und macht gleichsam einen Bestandtheil aus.

Dahin

Dahingegen schien es mir passend, gewisse Producte, veranlaßt durch Zersetzung und Veränderung eingegebener Bestandtheile thierischer Körper, hierher zu zählen.

Namentlich gehören dazu die sogenannten giftigen Substanzen, welche durch gewisse Modificationen des Fettes, Blutes, des Käsegiftes u. s. w. erzeugt werden können, und denen man die Namen Wurstgift, Fettsäure, Käsegift beilegte. Ich bin hier bemühet gewesen, auch die neuesten geschichtlichen und meistens sehr Interesse erregenden Data mit anzuführen. — Wir finden in der neuesten Auflage von Buchner's Toxicologie diesen Punct mehr vervollständiget.

Auch haben die Physiologen ihre besondere Aufmerksamkeit darauf gerichtet.

§. 159.

Die thierischen Gifte begreifen ein größeres Feld in sich, als wir zu bearbeiten vermögen. Nehmen wir nur das tolle Hundsgift, das Gift der Amphibien u. s. w. an, so müssen wir gestehen, wie wenig hier noch die analytische Chemie und mit ihr die gerichtlich-medizinische im Stande ist, bei Dductionen oder giftigen Materien, zu beweisen.

Es wäre dies um so wünschenswerther, da die schädlichen Symptome so schnell auf einander folgen. — Die Physiologie muß hier meistens die nähere Entscheidung geben.

§. 160.

Andere Gifte sind dagegen, besonders wenn sie in ihrer ursprünglichen Form zur Vergiftung angewandt wurden, minder schwer und sicherer aufzufinden. — Hierunter verstehe ich hauptsächlich die reizerregenden thierischen Stoffe, wie Canthariden. Auch diese zeichnen sich durch eine eigenthümliche medicinische Wirkung aus, aus welcher ihre Natur sehr bald erforscht werden kann.

§. 161.

Es könnte wohl eine beträchtliche Anzahl thierischer Gifte als existirend angenommen werden, die höchst schwer und fast unmöglich nach bekannten Prinzipien im Körper zu ermitteln seyn dürften. Wenigstens ist bis dahin auf chemischem Wege noch Unbedeutendes hierin geleistet worden.

Man wird dieser von mir aufgeworfenen Hypothese vielleicht einige Gerechtigkeit widerfahren lassen, wenn ich hinzufüge, daß jene Gifte, die unsern Reagentien und der analytischen Chemie gleichsam zu subtil erscheinen, als *causa efficiens* mancher wenig oder nicht sicher erkannten Krankheiten, erscheinen.

Es dürfte ferner wohl keinem Zweifel unterworfen bleiben, daß die Metamorphose, welche dem Organismus bei allen Krankheiten mehr oder weniger bevorsteht, nicht solche Sec- und Excretionen erzeugen oder absondern sollte, die den weiteren Verlauf der Krankheit selbst bestimmen, und sie den höhern Graden zuführen. —

Unter diese so höchst subtile Gifte möchten wir dasjenige zählen, welches die ansteckenden Krankheiten wahrscheinlich begleitet, und so rasch eine Veränderung der Atmosphäre bewerkstelliget, daß diese selbst in ihrer elementarischen Zusammensetzung erschüttert wird. Es führt uns dieser Punct tiefer, als unsere Absicht bei Bearbeitung des vorliegenden Werkes war, doch dürfte es wahrlich sehr fördernd für die Wissenschaften unsers Bereiches seyn, wenn von Seiten der Chemiker ein Augenmerk auf die thierischen Abgänge, Producte der Respiration u. s. w. geheset würde. —

Die Canthariden.

§. 162.

Unter den thierischen Giften möchten die Canthariden wohl diejenigen seyn, welche am meisten zu absichtlichen oder zufälli-

gen Vergiftungen verwandt werden. Hiezu können die officinellen Präparate selbst Veranlassung geben. — Die Art der Vergiftung kann daher wohl durch die Substanz für sich, oder den geistigen Auszug statt finden.

Im erst gedachten Falle durch Vergiftung mit dem (zerkleinerten!) Körper, würde es bei einer Obduction leicht seyn, das Corpus delicti darzulegen, und dieses schon für sich ohne Schwierigkeiten ebenfalls zu erkennen. Gewöhnlich sind die Canthariden in gröblich zerkleinerter Form vorhanden, aus welcher die glänzenden Flügeldecken hervorschimmern. Finden sie sich ganz vor, um desto mehr werden die Zweifel beseitigt.

Es war mir jedoch im practischen Leben ein Fall in Br. bekannt geworden, wo eine Vergiftung durch diese Insekten statt fand, und nachdem der Patient mit Emulsionen u. s. w. im Ueberfluß getränkt, ein freiwilliges Erbrechen sich einstellte, und sich die Canthariden (früher in gröblichem Pulver) durch die Einwirkung der öligen Arzneien dermaßen verändert hatten, daß es schwer war, bloß den physischen Kennzeichen zufolge ihre Gegenwart nachzuweisen; die chemischen wurden damals weniger berücksichtigt. — Uebrigens ist man jetzt über die Unzulänglichkeit der fetten Oele als Gegenmittel vollkommen überzeugt.

Eine Zerstörung des innern Organismus mittelst der geistigen Extraction ist schon weit schwerer zu entdecken, und erfordert eine genaue Aufmerksamkeit, besonders wenn sie im Körper mit heterogenen Körpern in Verbindung gerieth. In jedem Falle werden wir a priori auf die Bestandtheile der Canthariden zurückgeführt.

§. 163.

Die Canthariden sind verschiedentlich der Gegenstand analytisch-chemischer Forschungen gewesen.

So hat Neumann schon gefunden, daß die blasenziehende Kraft in den geistigen Auszügen ausschließlich vorhanden seyn solle, und die wässrigen Extraktionen dagegen frei von jener Eigenschaft. Eine mehr genauere Untersuchung lieferten Thouvenel und Beaupoil.¹⁾ Es wurden hier mittelst der Behandlung mit Wasser und Weingeist erhalten, nach Thouvenel:

- 1) Ein röthlich gelbes Extract, imprägnirt mit einer bittern Schärfe.
- 2) Eine zuweilen wenig dunkle, unschmackhafte Substanz.
- 3) Eine fette grüne Materie von scharfem Geschmack und den Canthariden ähnlichem Geruch.

Beaupoil giebt dagegen das Verhältniß in einer Unze gut getrockneter Canthariden so an:

- a. 62 Gran einer schwarzen in Wasser auflöblichen extractartigen Materie.
- b. 62 Gran einer gelben in Wasser löslichen Materie von der Ersteren durch Alkohol abgeschieden.
- c. 68 Gran einer grünen auf heißem Wasser flüchtig werdenden, in Aether und Alkohol löslichen Materie.

276 Gran des häutigen Rückstandes; eine unbestimmte Menge einer der Phosphorsäure verwandten Säure. — 18 Gran verschiedener Kalkverbindungen, als phosphor- kohlen- schwefelsaurer Kalk, nebst 2 Gran Eisenoxid.

Außerdem schließt Beaupoil, nach angestellten physiologischen Versuchen, daß in den Canthariden zwei Prinzipie vorhanden seyen, welche übereinstimmende Wirkungen besitzen solten; eine grüne Materie, welche Blasen ziehe, ohne andere Wirkungen auf den thierischen Organismus, dann aber eine extractartige Materie, welche sowohl Blasen ziehe als ins

1) Siehe auch Berliner Jahrb. 1804. S. 99.

lauffsystem eingehe. Die gelbe Substanz wird von ihm gleichfalls als blasenziehend in Anspruch genommen. —

Die von Robiquet angestellten Untersuchungen sind unter den neueren als zweckmäßigere anerkannt worden. — Wir haben sie aus dem Journal de pharmacie durch Bachmann für deutsche Zeitschriften bearbeitet. ¹⁾

§. 164.

Wir finden hier die Versuche, wie wir sie in Vergiftungsfällen benutzen können. Ich werde zuerst das Wesentlichste desselben mittheilen, und hierauf zu eigenen Beobachtungen übergehen.

Der Verf. kochte zuerst die Insekten mit reinem Wasser aus, und erhielt ein rothbraunes, das Lakmus röthendes Dekokt, begabt mit starken blasenziehenden Eigenschaften. Die Flüssigkeiten der solchergestalt erschöpften Canthariden wurden zur Extractdicke verdunstet, und dieses durch Alkohol in zwei verschiedene Theile getrennt, wovon der eine schwarz und unauflöslich, der andere gelb, zähe und sehr löslich erschien. — Der in Alkohol lösliche Theil war stark blasenziehend. Es wurde daher die rückständige Masse von der blasenziehenden Materie durch den Alkohol befreit. Der durch Weingeist ausgezogene gelbe Stoff wurde nach der Verdunstung in einer verschlossenen Phiole mit Aether behandelt, wodurch dieser eine schwachgelbe Färbung annahm. Bei der Verdunstung des Aethers für sich, schieden sich kleine glimmerartige Plättchen ab, die mit einer gelblichen Flüssigkeit durchdrungen waren, von welcher sie mittelst Alkohol befreit werden konnten. — Die getrockneten Plättchen wurden in siedendem Alkohol gelöst, und fielen in kristallinischer Form daraus nieder. Sie besaßen die

1) Schweiggers Journal IV. S. 198. Trommsd. 20. Hf. 2.

blasenziehende Kraft in hohem Grade, und sind als das eigentliche wirksame Princip der Canthariden zu betrachten, das mit dem Namen Cantharidin bezeichnet worden ist. In fettem Oele ist es namentlich sehr leicht lösbar und ertheilt diesem ätzende Eigenschaften, weshalb wie oben erwähnt, Oel als Gegenmittel zu vermeiden ist.

Bachmann fand, daß eine sechsmalige Auskochung hinreichte, den Canthariden das blasenziehende Princip zu entziehen. Robiquet erhielt ferner durch Extraction mit Alkohol aus dem mit Wasser erschöpften Rückstande eine grünliche Tinctur, welche, der freiwilligen Verdunstung überlassen, ein grünes flüßiges Oel zurückließ, das durchaus keine blasenziehende oder sonstige reizbare Eigenschaften andeutete.

Aus den zur Ausmittelung der freien Säure angestellten Versuchen schließt Robiquet auf die Gegenwart der Essigsäure, so wie auch, daß Phosphorsäure an Kalkerde gebunden vorhanden sey. — Die vorzüglichere Menge der Essigsäure in den todtten Canthariden rührt daher, indem diese Insekten durch die Berührung der Essigdämpfe getödtet werden. — Bei lebenden Canthariden fand man nur ein geringes Quantum jener Säure vorhanden, indem dieselben zerquetscht und sodann einer Destillation unterworfen wurden. — Andere Chemiker, wozu Neumann zu zählen, haben kein saures, sondern vielmehr ein ammoniakalisches Destillat erhalten.

Robiquet hat eine andere noch wichtigere Entdeckung gemacht. Es wurden nämlich frische spanische Fliegen, mit destillirtem Wasser gekocht, die Abkochung filtrirt und verdunstet, wobei ein dem Anscheine nach erdiger reichlicherer Bodensatz, als von alten spanischen Fliegen herrührend, sich trennte. Von der bis zur Syrupsdicke abgerauchten Abkochung abgesondert, und mit kaltem Wasser abgewaschen, ergab sich dieser Boden-

saß
gem
knir
wen
terie
säur
span
a.
b.
c.
d.
e.
f.
g.
h.
i.

leite
Nar
lösl
eine

dach
min
nehr
Gel
und
han
dahi

sah als ein körniges gelb-graulichs Pulver, welches mit wenigem Wasser benetzt Lakmuspapier röthete, zwischen den Zähnen knirschte und sich nach allen Versuchen wie Harnsäure nebst wenigem Gehalte an phosphorsaurem Talk und thierischer Materie verhielt. Nur die frischen Canthariden enthielten Harnsäure. — Ueberhaupt enthalten nach gedachten Chemikern die spanischen Fliegen folgende Bestandtheile:

- a. Ein blasenziehendes Princip.
- b. Ein grünes festes Del, Weichharz.
- c. Ein gelbes flüchtiges Del.
- d. Eine eigenthümliche schwarze Substanz, nur in Wasser und wässrigem Weingeiste, aber nicht in Alkohol lösbar.
- e. Eine gelbe Substanz, in Wasser und Alkohol gleich löslich.
- f. Harnsäure.
- g. Essigsäure.
- h. Phosphorsaure Talkerde.
- i. Thierische Membran (Gewebe). —

Auch Gmelin's Versuche stimmen für die Eigenthümlichkeiten des Cantharidins, daß er vielleicht fälschlich! mit dem Namen des Cantharidenkamphers bezeichnet hat. — Die Unlöslichkeit in kaltem Alkohol spricht gegen die Eigenschaften eines Kamphers.

§. 165.

Die bereits dem Namen nach bei der Salpetersäure gedachte *Materia amara Velteri*, kann unser Interesse nicht minder, wie die oben verhandelten Substanzen, in Anspruch nehmen. Wir finden dieselbe da gebildet, wo die Salpetersäure Gelegenheit fand, mit stickstoffreichen Körpern in Berührung, und zwar unter Einfluß der Wärme, zu gerathen. Die Verhandlungen der oben gedachten Dissertationen gehen sämmtlich dahin aus, daß die Substanz ein sehr heftig wirkendes Gift

ausmacht, und gleichsam mit der Strychnine, Microtoxine, in einiger Verwandtschaft hinsichtlich der Wirkung steht, obgleich die chemischen Eigenschaften sehr verschieden sind.

§. 166.

Die Darstellung des Weltherschen Bitters gelang mir am vollkommensten, indem 1 Theil frisches muskulöses, von Fett befreites Fleisch mit 8 Theilen mäßig concentrirter Salpetersäure übergossen wird. — Schon bei kalter Digestion entwickelt sich bald salpeterhalbsaures Gas, das Fleisch entfärbt sich, und wird bei gelinder Erwärmung gelblich, wobei sich vom Fleische aus Gasblasen entwickeln, und dasselbe in Fasern verwandelt wird. Es setzt sich bei der stärkern Erhitzung ein weißgelblicher Schaum auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, wobei die Letztere mehr intensiv gelb gefärbt erscheint. — Sobald die Fasern bei mehr erhöhter Temperatur gelöst erscheinen, so verschwindet der Schaum. Es bleiben demnach bei der Filtration der goldgelben Flüssigkeit auf dem Filter stets einige Fasern zurück.

Die Flüssigkeit, einen bedeutenden Ueberschuß unzersehter Salpetersäure enthaltend, kann durch Destillation oder gelindes Abbrauchen von derselben befreit werden, wobei sich bei größerer Concentration, und nach völligem Erkalten das Welthersche Bitter (gelber Bitterstoff) in lamellenartigen Krystallen abscheidet. — Sie sind gelb gefärbt, von sehr bitterm Geschmack, und bestehen den Versuchen von Fourcroy, Bauquelin und Chevreul zufolge, aus Carbon, Azote, Hydrogen und Oxygen, verbunden mit Antheilen unzersehter Salpetersäure.

§. 167.

Da bei allen innerlichen Vergiftungen mittelst der Salpetersäure, die Gegenwart dieser Substanz bei der Wechselwirkung wohl nicht anzunehmen ist, so prüfe man den Inhalt des Magens in dieser Beziehung besonders. Die Versuche, welche ich

mit dem reinen Welterfchen Bitter unternahm, und die einigermassen zu Resultaten führen können, waren Folgende:

- 1) fand ich die in der obigen Dissertation (Siehe Salpetersäure) angeführte gelb färbende Eigenschaft vollkommen bestätigt. Es heißt hier namentlich, „*stupenda gaudet coloris intensitate, pars una sufficit ad aquae partes 1013760. tingendas.*“
- 2) Bewirkt es zwar für sich, mit dem Blute verbunden, keine Coagulation oder Trennung desselben, jedoch findet dieses bei etwas überschüssiger Säure oder gelinder Erzhigung statt. Es heißt in der citirten Abhandlung: „*Sanguinem nec dissolvit nec coagulat.*“
- 3) Bewirken salzsaure Platinlösung, salpetersaures Nickel, salzsaures Eisenoxid, salzsaures Gold, essigsaures Blei und Zink keine bemerkbaren Veränderungen in der reinen Lösung. Das Goldsalz scheint nach längerer Zeit eine Entfärbung zu bewirken und sich mehr zu reduciren, wobei ein bräunlicher Niederschlag entsteht.
- 4) Salpetersaures Quecksilberoxid liefert, bei hohen Graden der Verdünnung der wässrigen Lösung, einen bedeutenden weissen Niederschlag.
- 5) Salpetersaures Quecksilberoxid desgleichen im geringern Grade.
- 6) Salpetersaures Silberoxid desgleichen einen bedeutenden flockigen Niederschlag.

Diese Niederschläge sind in überschüssig zugesetzter Aetzalkalilauge mit dunkler Farbe wiederum lösbar.

Salpetersäure zeigt keine Einwirkung darauf. Erhitzt liefert der Niederschlag Producte thierischer Körper, namentlich Ammoniak, daher derselbe wohl als eine Ver-

bindung des respectiven Metalloxydes mit der thierischen Substanz zu betrachten ist.

- 7) Ein sehr passliches Prüfungsmittel scheint mir das Ammoniak zu seyn. — Wenn das Weltersche Bitter im Wasser auch sehr verdünnt ist, so wird beim Zusatz desselben im Ueberschuß, jedoch stets eine hervorstechende bräunliche Färbung statt finden, wobei sich nach dem Grade der Concentration, mehr oder minder bräunliche Flocken abscheiden, die in einem Ueberschuß des Ammoniaks nicht mehr lösbar sind, und erhitzt, ebenfalls die Gegenwart der Elemente thierischer Körper verrathen. — Dieser animalische Stoff scheint noch Spuren von salpetersaurem Gase zu entwickeln.

§. 168.

Bei Untersuchung des Inhaltes der Verdauungswerkzeuge, im Fall jene Substanz erzeugt sey, hätte man daher auch, außer den besätigenen Prüfungsmitteln, besonders das Ammoniak in Berücksichtigung zu ziehen, außerdem auch dasjenige, was bei der Salpetersäure erörtert worden ist. — Zudem wird bei dieser starken Säure der Befund der Magenhäute, und hier von Seiten des die Obduction verrichtenden Arztes, gewiß das Nähere leicht erkannt werden.

Die thierischen nicht fettartigen Substanzen haben sämmtlich ähnliche Modificationen erlitten. Es würde daher die Vergiftung von bedeutenden Folgen nach einer aus Fleischspeisen bestehenden und genossenen Nahrung seyn. Uebrigens ist bei abstringirenden, vegetabilischen Absuden die Prüfung mit den gedachten Metallsalzen schwerer durchzuführen, da auch hier sonst Niederschläge, mehr in Säuren lösbar, erzeugt werden.

Am häufigsten möchte die Probe mit Ammoniak zu gebrauchen seyn. — Uebrigens ist in allen diesen Fällen wohl

zu berücksichtigen, daß die Flüssigkeit nach der Filtration gelinde verdunstet werde, damit die Empfindlichkeit hierdurch steige, wie auch die Prüfung auf freie Säuren u. s. w. statt finden kann.

Das Beltersche Bitter wird stets mehr oder minder die gelbliche Färbung, bei hoher Concentration die goldgelbe, zum Vorschein bringen, und auch schon einigermaßen der eigenthümliche bittere Geschmack entscheiden. — Direct statt findende Vergiftungen möchten wohl nicht vorkommen. Versuche sind bloß an Thieren damit angestellt, und hier die merkwürdige Eigenschaft der Färbung. mehrerer Theile des Organismus wahrgenommen. So z. B. bei einem Thiere, dem das gelöste Gift in den Magen gebracht war, bewirkte dies eine citronengelbe Färbung des Magens, der Conjunctiva, der wässrigen Feuchtigkeiten des Auges und der äußern Lage der Krystalllinse, der Arterien, der innern Haut der Venen, so auch des Zellgewebes an verschiedenen Orten, namentlich der Lungen. Dahingegen fand dies nicht mit den Nerven, dem Rückenmark u. Gehirn statt. So auch ist die ausgebrochene Flüssigkeit gelblich gefärbt. Hin und wieder fand man dies auch mit dem Harn bestätigt. Bei einem Kaninchen fand man, indem dasselbe durch in eine Wunde gebrachtes Beltersches Bitter getödtet worden, die Muskeln, Zellgewebe, Gefäße und Nerven in der Nähe der Wunde gelb, und in den Arterienstämmen war der Faserstoff vom Cruor getrennt, dann auch gelblich gefärbt. — Es wären diese Fälle noch hauptsächlich wahrzunehmen, um auch die so gefärbten Theile u. s. w. einer näheren chemischen Prüfung zu unterwerfen.

erischen
s Am-
ter im
tag des-
tehende
h dem
unliche
Ammo-
als die
en. —
salpe-
kzeuge,
s auch,
s Neg-
h das-
- Zu-
nhäute,
Arztes,
tämmt-
e Ver-
speisen
ist bei
it den
h hier
den.
zu ge-
wohl

K ä s e g i f t .

§. 169.

Ich verweise den Leser zugleich bei diesem Artikel auf dasjenige zurück, was bei der Fettsäure oder dem Wurstgifte weiter oben gesagt worden ist, betrachte jedoch das Käsegift einigermaßen als isolirt von dem Gedachten daselbst. Hauptsächlich in Westphalen hat man jüngsthin von Vergiftungen dieser Art überraschende Beweise gehabt, und unsere Wesergegend insbesondere möchte keinen unwichtigen Beitrag zur Geschichte dieser merkwürdigen Substanz liefern.

§. 170.

Später als das Wurstgift, ahnete man die Gegenwart einer ähnlich wirkenden Substanz in den kleinen Käsearten. — Obgleich überzeugende Beweise von der Gegenwart einer solchen vorhanden sind, so ist trotz allen Bemühungen der Chemie, dennoch diese noch nicht im Stande gewesen, die Eigenthümlichkeit des Stoffes selbst darzuthun, sondern die Resultate scheinen darauf hinzudeuten, daß diese Substanz in verschiedentlich modificirtem Zustande die schädlichen Eigenschaften andeutet.

§. 171.

So war es mir in Gegenwart des geschickten Kreisphysicus Dr. Seiler und Dr. Schröder in Hörter gelungen, aus dem Rückstände einer solchen verdächtigen kleinen Art des Käses, Blausäure darzustellen (Brandes Archiv), ein Umstand, der mir später selten wieder vorkam, und welcher auch durch andere Chemiker (sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigend) nicht bestätigt wurde. Daß übrigens die Elemente zur Bildung jener Säure vorhanden sind, kann Niemand in Abrede stellen, eben so wenig, als die oft so modificirten Operationen der Natur, bei Bildung dieses oder jenen Stoffes. — Ich habe versucht, unter diesem Punct mehr aufzuzählen.

§. 172.

Wir danken neuerdings Brandes (dessen Archiv XXVIII. S. 2.) eine Zusammenstellung der bekannteren Thatsachen über die giftigen Käse.

Ich verweise auf dessen Abhandlung, und werde hier nur hauptsächlich das erwähnen, was dem Arzte oder Chemiker bei gerichtlichen Untersuchungen von Nutzen seyn kann. — Ich habe in meiner frühern Stellung verschiedentlich Gelegenheit gehabt, Beobachtungen hierüber zu sammeln.

§. 173.

Die oben von mir in Brandes Archiv gelieferte Abhandlung betraf kleine Käse, welche aus der Umgegend von Hörter zum Verkauf ausgesetzt waren. Ueber die dem Organismus schädlichen Wirkungen hatte sich Dr. Seiler in einem Berichte an die königl. Regierung zu Minden hinlänglich ausgesprochen, und namentlich bei denjenigen Individuen, welche davon genossen hatten, Schwindel, Erbrechen, Trockenheit des Schlundes wahrgenommen. Die chemische Untersuchung, welche ich in dem ersteren Falle vornahm, deutete durchaus auf keine Beimengung giftiger Samen oder irgend eines schädlichen Metalles hin, und man kann wohl außerdem annehmen, daß die geringen Quantitäten Kupfers, welche hin und wieder in solchen verdächtigen Käsearten vorgefunden wurden, den geringsten Antheil an jenen schädlichen Effecten haben dürften. — Wohl aber fand ich bei der, nach Lassaigne's Methode angestellten Destillation (indem der zerriebene Käse mit Wasser und wenigem Alkohol vermengt wurde) Spuren von Blausäure im Destillate vorhanden, die zwar nur sehr gering waren, und deren Gegenwart besonders dadurch sich charakterisirte, daß nach dem Zusatz von Kali und Eisenoxidul:Oxidsalze einige Tropfen Salzsäure das freie Oxid aufnahmen, und die bläulich gefärbte

af das-
weiter
iniger-
sächlich
er Art
insbe-
dieser

enwart
en. —
solchen
chemie,
mlich-
cheinen
modi-

physicus
, aus
Käses,
d, der
andere
) nicht
ildung
stellen,
er Na-
ve ver-

Flüssigkeit, aus der sich schwer späterhin der suspendirte Niederschlag trennen ließ, die Gegenwart jener Säure bekundete.

§. 174.

Außer dieser Substanz war jedoch noch eine größere Menge einer andern in der Flüssigkeit verbreitet, deren Existenz schon gleich durch physische Kennzeichen wahrgenommen werden könnte. Zu diesen Letzteren gehörte namentlich:

- 1) Ein durchdringender empyreumatischer Geruch.
 - 2) Ein säuerlicher, hintennach bitterlicher Geschmack.
- Als chemische Charakteristik im Allgemeinen:
- 3) Die Reaction auf Lacomuspapier.
 - 4) Das Opalisiren der Flüssigkeit durch Einwirkung der Luft und des Lichtes.
 - 5) Erzeugung von Niederschlägen durch Einwirkung verschiedener metallischer Salze u. s. w.
 - 6) Sättigungscapacität auf Kalien und Erden.

Dies waren die allgemeinen Eigenschaften, welche ich bei meinen ersten Untersuchungen auffand, und die ich hier vorerst aufführen will. Die Resultate der späteren genauern Beobachtungen werde ich weiter unten nachfolgen lassen, nachdem ich vorher diejenigen anderer Chemiker berücksichtigt habe. — Wir wollen diese weiter unten aus Brandes Abhandlung entnehmen.

§. 175.

Die Art der Zubereitung der Käse ist bekannt. Geschieht dieselbe auf reinlichem Wege, und ist die dazu in Anwendung gesetzte Milch unverdorben, oder von gesunden Thieren entnommen, so sollte man voraussetzen, daß der Einfluß des Fabrikats auch für den Körper ohne Nachtheil seyn müsse, wie man ja auch häufig schon veralteten Käse ohne Nachtheil genießt. Nach verschiedenen Beobachtungen des Dr. Seiler und meinerseits

möchten wir die schädliche Wirkung des Käses hauptsächlich dann erkennen, wenn bei der Zubereitung desselben eine gewisse Unreinlichkeit vorherrscht — und hauptsächlich in Gährung begriffene Massen mit frischen vermengt werden. — Dies geschieht in manchen Gegenden Westphalens, um die Operation schneller zu beendigen, und wie der Landmann vermuthet, das Fabrikat von besserer Güte darzustellen. — Ich habe mich übrigens davon überzeugt, daß die Mulden, worin die Käse getrocknet werden, oft noch von längerer Zeit her Ueberbleibsel enthalten, die bereits in faulige Gährung übergangen. Die chemische Untersuchung dieser Massen gab ähnliche Resultate, wie der bereits zubereitete Käse, die als verdächtig confiscirt wurden.

§. 176.

Buchner¹⁾ citirt den Umstand, daß die schädlichen Eigenschaften des Käses hauptsächlich davon herrühren sollen, daß derselbe nach der Abscheidung des Rahms, lange Zeit im feuchten und ungesalzenen Zustande aufbewahrt wird, und nun die Masse in faulige Gährung überzugehen geneigt ist.

§. 177.

Es dürfte nun hauptsächlich, die Sache von einem chemischen Gesichtspuncte betrachtet, bei dem Käse der Käsestoff, Käse-säure, Käseoxid in Berücksichtigung gezogen werden. In der Abhandlung von Brandes²⁾ wird bemerkt, daß die Essig-säure aus der sauren Milch, sich mit dem Käsestoffe zu einer im Wasser unlöslichen Verbindung vereinige, und so beide getrennt werden. Diese Ansicht giebt Berzelius. Brandes will die Trennung des essigsauren Käseoxides so erklären, daß

1) Dessen Toxicologie, neueste Auflage. S. 147.

2) Archiv 28. S. 2.

Nieder-
te.
Menge
13 schon
könnte.
ng der
verschie-
ich bei
vorerst
beobach-
dem ich
- Wir
g entz
eschieht
endung
ntnom-
abrikats
man ja
Nach
nerseits

die, in der Milchflüssigkeit fein zerkleinert schwebende Verbindung sich durch Einwirkung der Wärme mehr verdichtet, wodurch die dazwischen befindliche Flüssigkeit die Zwischenräume verläßt — noch mehr dürfte aber die Eigenschaft zu berücksichtigen seyn, daß die Lösung des Käsestoffes in der Wärme gerinnt. — Neutrale Verbindungen des Käsestoffes lösen sich im Wasser auf, so auch ist derselbe für sich in Alkalien auflöslich. Durch das Erhitzen mit Weingeist, wird er nach und nach in eine stinkende wachsartige Materie umgewandelt. Wird die wässrige Lösung des reinen Käsestoffes gekocht, so bedeckt sie sich mit einem weißen Häutchen von geronnenem, sich abscheidenden Käsestoffe.

Als eine Haupteigenschaft, hierher gehörig, bemerken wir, daß derselbe in einem bedeckten Glase unter Wasser aufbewahrt, nach Proust in Gährung übergeht, saure Eigenschaften erhält, und Ammoniak entwickelt. Nach längerer Zeit erscheint er als graue zähe stinkende Masse, die eine Verbindung von phosphor-essig- und käsefaurem Ammoniak ausmacht, mit Gummi vermischt. — Wir finden überhaupt diese stickstoffhaltige Substanz durch Gährung und Fäulniß neue Verbindungen erzeugen.

Im Verlauf des Sommers 1827 habe ich über die Art und Weise der Gährung mancher Käsearten, eine Reihe von Beobachtungen angestellt. Ich habe den Käse für sich und auch in Berührung verschiedener Flüssigkeiten der Fermentation unterworfen. Ebenso beim häufigen Wechsel der Luft, so wie auch bei dem geringeren Zuflusse derselben. Hier finde ich hauptsächlich folgendes zu verzeichnen:

- 1) Ist der Käse möglichst von seiner adhärenenden Feuchtigkeit befreit, und genugsam mit Küchensalz versetzt, so trocknet derselbe beim Zutritt mäßiger Wärme nach und nach sich erhärtend aus, ohne bei dem nachfolgenden Genuß schädliche Eigenschaften zu äußern.

2) Demehr derselbe Feuchtigkeiten besitzt, um so schneller findet der Gährungsproceß statt, und dieses scheint mir besonders im eingeschlossenen Raume der Fall zu seyn.

3) Es läßt sich ferner daraus folgern, weshalb Käse im Gefäße mit Wasser, so rasch die Anzeigen der Fäulniß andeutet.

Das Wasser enthält meinen Beobachtungen zufolge nach statt gefundener Operation freie Essigsäure, essigsaures Ammoniak, erzeugt durch Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks, und sonstige Producte der Zersetzung thierischer Substanzen, auf diesem Wege abgeschieden.

Doch findet hierbei ein Umstand statt, der einiges Interesse erregen dürfte.

Ich habe nämlich nicht verabsäumt, die verschiedenen Producte näher zu untersuchen, und namentlich die Flüssigkeiten der Destillation zu unterwerfen, um die flüchtigern Producte der Gährung zu erhalten. Desfalls beobachtete ich dieses Verfahren bei einem Käse, welcher, der Sonnenwärme ausgesetzt, mit hinreichender Menge Wasser sich in Gährung befand. Schon in den ersten Tagen entwickelte sich ein dem Ammoniak verwandter Geruch, und nun wurde eine Quantität der Flüssigkeit untersucht, wie auch der Destillation (in Verbindung mit wenigem Alkohol) theilweise unterworfen. Das übergegangne Destillat wurde nach der oben bei der Blausäure beschriebenen Methode auf den Gehalt derselben erforscht, und in einigen Fällen (bei stattgefundenen Wiederholungen der Operation) die Gegenwart der Blausäure außer allen Zweifel gestellt, und zwar im ähnlichen Zustande, als ich dies bei der Untersuchung des giftigen Käse berührt habe.

Es schien mir zur Bildung der Blausäure noch ein besonderer Einfluß der Wärme nothwendig — vielleicht, daß auch andere Kräfte, wie Electricität, dazu beitragen mögen, da ich

nur bei einigen im Sommer angestellten Beobachtungen die gewünschten Resultate erhielt, dagegen verschiedene im Winter mißlingen, oder kein genügendes Resultat lieferten.

Hieraus mögen wir denn auch den Grund entnehmen, weshalb andere Chemiker die Gegenwart der Blausäure in Zweifel zu ziehen geneigt sind. Die Käse und vorzugsweise die, welche giftige Eigenschaften äußern, sind im zweiten Grade der Gährung begriffen. Durch diesen Umstand ist die Blausäure schon verschwunden, indem ihre bildenden Elemente bei der Zersetzung zur reichhaltigeren Erzeugung des kohlenfauren Ammoniaks in Anspruch genommen seyn dürften. — Dies wurde mir klar, als ich die auf dem Käse rückständige Flüssigkeit wiederum in späterer Zeit einer Untersuchung dann unterwarf, als der Käse bereits in mehr suspendirtem Zustande in der Flüssigkeit vorhanden, und der Fäulnißproceß gleichmäßig eingetreten war.

Mehr als durch die Blausäure werden aber die giftigen Eigenschaften durch die Gegenwart einer andern Substanz bedingt, deren specielle Erörterung ich weiter unten am Schlusse liefern werde und die ein verwandtschaftliches Verhältniß zu dem Wurstgifte äußert. — Diese Substanz ist fettiger Natur, säuerlich und scheidet sich aus dem Käse durch längere Einwirkung der Luft, Wärme, überhaupt in den letztern Stadien des Processes ab. Sie erzeugt sich zugleich mit dem Ammoniak und der Essigsäure.

Wir dürfen daher wohl annehmen, daß diejenigen Käse, welche Blausäure enthalten, die ersten Stadien der Zersetzung erlitten und noch Antheile von Wasser enthalten. Die reichhaltigere Menge der erzeugten Essigsäure und Kohlenensäure, wie des Ammoniaks, sodann die Gegenwart der Fettsäure, werden also in gleichem Verhältnisse die Abwesenheit der Blausäure bedingen.

4) Habe ich noch Versuche mit der Käsesubstanz dahin angestellt, daß ich diese in Berührung mit Weingeist der nach und nach eintretenden Fäulniß unterwarf. Es zeigten sich ähnliche Phänomene, nur mit dem Unterschiede, daß die Spuren von Blausäure geringer waren und sich eine reichhaltigere Menge von Essigsäure gleich anfangs erzeugte, ein Umstand, der auch durch ähnliche Operation der technischen Chemie, wenn Weingeist mit dazu sich eignenden Substanzen der sauren Gährung unterworfen wird, sich bestätigt.

5) Flüssigkeiten, welche gleich anfangs mit Essigsäure und Käsesubstanz der Gährung unterworfen wurden, lieferten bei Fortschreitung der Letzteren ähnliche Erscheinungen, dagegen wurden

diese Erscheinungen gehemmt, wenn statt der vegetabilischen, irgend eine mineralische Säure in Anwendung gesetzt wurde. Namentlich bezweckten:

- a. Salpetersäure die Bildung der so genannten bittern Materie Welter's.
- β. Durch Chlornasserstoffsäure wurde späterhin ein Antheil salzsauren Ammoniak's mit erzeugt.
- γ. Schwefelsäure hinderte die Entstehung des Gährungsprocesses sehr. Bei geringer Verdünnung mit dieser Säure erfolgte der Moment der Fäulniß erst lange Zeit nachher. Größere Verdünnung führte die Bildung des schwefelsauren Ammoniak's mit herbei, und ist selbst im Stande, die sich erzeugende Kohlensäure zu verdrängen.
- δ. Chlor veranlaßt die Zersetzung dann, wenn diese Substanz durch den Einfluß des Wasserstoffes, vorerst in Hydrochlorsäure verwandelt worden.
- ε. Ein großer Zusatz von Chlornatrium ist dem Prozesse

sehr hinderlich, und wir dürften hierin hauptsächlich ein Medium aufgefunden haben, die giftigen Eigenschaften zu verringern.

§. 178.

Proust hat hauptsächlich dem Käseoxid und der Käsesäure seine Aufmerksamkeit bei der Umänderung der Käsesubstanz zugewandt. Die Käsesäure ist nach ihm als saures käsesaures Ammoniak in Käse enthalten, und soll diesem im Alter einen gewürzhaften Geschmack ertheilen. Das Käseoxid wird nach Proust aus der bis zur Syrupsdicke verdunsteten Abkochung des Käse mittelst Alkohol getrennt. Durch wiederholtes Lösen im Wasser, Abdampfen u. s. w. kann es gereinigt werden; durch Erhitzen wird es in Producte zerlegt, welche wir bei der trocknen Destillation thierischer Körper wahrnehmen. Spätere Beobachtungen Braconnot's haben die Eigenthümlichkeit des Käseoxides erwiesen, die Käsesäure jedoch als eine Verbindung anerkannt, welche nebst einer thierischen Materie noch Essigsäure, sodann essig-salzaures- und phosphorsaures Ammoniak, nebst Natron und Spuren eines scharfen gelben Oeles enthält.

§. 179.

Meiner Ueberzeugung nach dürfte das elementare Verhältniß, in welchem die bildenden Bestandtheile im Käse selbst enthalten sind, hauptsächlich zu berücksichtigen, und die schädlichen Wirkungen eben so gut von der Käsesäure als von dem Käseoxide abzuleiten seyn, da beide in ebengedachten Fäulnißproceß überzugehen, und sodann die schädlichen Eigenschaften zu erhalten im Stande sind. — Ich habe nicht unterlassen, mit allen diesen aus dem Käse trennbaren Materien für sich eigens Versuche anzustellen — und namentlich mit dem Käseoxide dieselben sehr extendirt — jedoch bleiben die Erscheinungen mit geringen Modificationen immer diejenigen, wie ich sie oben citirt habe.

Diese Abweichungen beruhen darauf, daß der Proceß der Fäulniß, die Erzeugung der Säuren und des Ammoniak, länger beim Käseoxide verschoben wird, als bei dem bloßen Käse.

Die Art und Weise, wie ich die Untersuchungen unternahm, habe ich eines Theils oben erörtert, andern Theils wird sie weiter unten erfolgen.

Die Auffindung des Ammoniak, der Kohlensäure, Essigsäure und in einzelnen Fällen der Phosphorsäure wird uns hier weniger interessiren, als diejenigen Beobachtungen, welche sich auf die schädlichen Substanzen selbst erstrecken.

Ehloratrium würden wir natürlich auch als ein Nebenproduct in solcher Käsemasse zu betrachten haben.

§. 180.

Benghaus (Archiv. 25. Bd.) hat eine Verhandlung über das Käsegift geliefert, worin er sagt, daß frische Käse ein Extract liefern, welches mit schädlichen Eigenschaften auf den thierischen Organismus begabt ist, jedoch diese Eigenschaften durch das Trocknen der Käse verschwinden, indem sich in der frischen Masse vorzugsweise Käsesäure bilde, in der trocknen jedoch Ammoniak, durch welches Letztere die Säure gesättigt, und hierdurch die schädliche Eigenschaft, hauptsächlich der Letztern angehörig, gehoben sey. — Brandes bemerkt als Zusatz, daß, da die Käsesäure nach Braconnot nur ihre sauren Eigenschaften der Essigsäure zu verdanken habe, wohl in anderen beigemengten Substanzen die giftigen Eigenschaften zu suchen seyn müssen. Berücksichtigt man diesen Umstand genauer, so wird man ersehen, daß die bei der Braconnot'schen Käsesäure befindliche thierische Materie solchen Modificationen unterworfen werden kann, wie wir sie bei der giftigen Substanz — oder es sey gesagt — der Fettsäure wieder erkennen.

§. 181.

Dies hat einigermaßen Hünefeld bestätigt. Dieser Chemiker nimmt die Existenz einer Säure in der veränderten Käsesubstanz an, die er mit dem Namen Fäulnißsäure bezeichnet und die, seiner Ansicht nach, die Causa efficiens der giftigen Eigenschaften in dem verdorbenen Käse und den Würsten ausmacht. ¹⁾ Wir können auch diesen Umstand mit dem Vorigen vereinbaren.

§. 182.

So führt Hünefeld den chemischen Character an, daß der Käse von röthlich-gelber Farbe sey, sauer reagire, und durch Salpetersäure fleischroth gefärbt werde. Der mit Wasser angeriebene Käse wurde einer Destillation unterworfen, das Destillat war ammoniakhaltig und zeigte keine schädlichen Wirkungen. Die wässrige Abkochung gab beim Verdunsten häufige Aussonderungen, eine Salzhaut, und erstarrte bei dem Erkalten zu einer klebrigen, honigartigen, gelblich-braunen, säuerlich reagirenden und scharf bitterlich schmeckenden Masse, die sich als käsesaures Ammoniak mit Chlornatrium und Käseoxid auswies. Käseoxid erkannte derselbe in den ersteren häutigen Aussonderungen, die er nicht als giftig wirkend annahm. Das käsesaure Ammoniak wurde mit Thierkohle und essigsaurem Blei digerirt, die Flüssigkeit, lösliches käsesaures Blei enthaltend, durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt, und die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt, sodann durch Abdampfen die Essigsäure entfernt. Die erhaltene Käsesäure war bräunlich und noch unangenehm säuerlich.

¹⁾ Archiv für med. Erfahrungen von Herrn Noffe, Wagner 1827. 2 Hft.

Ferner lieferte der mit Weingeist digerirte Käse eine etwas gelbliche Flüssigkeit, die filtrirt durch Wasser weiß gefällt wurde. Der die Erübung veranlassende Stoff schmolz beim Erhitzen wie Fett, stieß einen bitterlich sauren Geschmack aus und wurde als Fettsäure bestimmt. Eben so kalter Weingeist. Die unzerlegte geistige Flüssigkeit enthielt Käsefüure, käsefaures Ammoniak, etwas Kochsalz, Ösmazome und viel Fettsäure. Durch Zerlegung mit essigsaurem Blei, wurden schwer lösliches fettsaures Blei, Ösmazome, Bleioxid, Chlorblei, käsefaures Blei und essigsaures Ammoniak erhalten, wobei letztere beide Stoffe in Auflösung blieben, erstere jedoch präcipitirt wurden.

Der Niederschlag wurde mit Weingeist vermischt, wobei sich die Fettsäure abschied.

Diese reagirte sauer, war weiß, leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich, heißes Wasser nahm mehr davon auf. In der Wärme schmolz sie, verflüchtigte sich mit Zerlegung, und mit Entwicklung von Producten bei Zerlegung thierischer Körper der Art gewöhnlich. Gefällt wurde diese Säure aus der Lösung:

- 1) Durch Gallustinctur.
- 2) Salpetersaures Kupfer, grünlichweiß.
- 3) Durch Blei=Quecksilber=Silbersalz, weiß.
- 4) Schwefelsaures Eisen, bräunlich.
- 5) Chlorgold, gelblich.
- 6) Chlorplatin, gering.

Gedachter Chemiker unterscheidet sie von Lhenard's Fettsäure, und nennt sie Fäulnißsäure. Nach ihm möchte auch die Fettsäure in den gedachten Fabrikaten die wichtigere Rolle spielen.

Ich habe diese Untersuchung ebenfalls näher berücksichtigt, da die meinigen, deren noch in den Endresultaten gedacht werden soll, einigermassen damit im Einklang stehen.

Wir fahren vorerst fort, die Arbeiten anderer Chemiker zu citiren.

§. 183.

Sertürner und Westrumb haben ebenfalls Gelegenheit gehabt, giftige Käse zu untersuchen, und wir wollen die Resultate kurz bemerken.

- 1) Erhielten sie durch das Verdunsten des geistigen Extractes, ein bräunliches sauer reagirendes ammoniakhaltiges Extract, welches giftige Wirkungen äußerte.
- 2) Wurde der giftige Auszug nach dem Filtriren und Erkalten der Destillation unterworfen, so erschien auf der Flüssigkeit ein bräunliches sauer reagirendes Del, mit giftigen Eigenschaften ausgerüstet.
- 3) Wurde der Käse mit Alkohol ausgekocht, so hinterließ das Filtrat nach dem Erkalten einen weißen flockigen Bodensatz, bei gelinder Wärme schmelzend, und mit den Eigenschaften einer Säure ausgerüstet, die ebenfalls giftig wirkt.

§. 184.

Wir gehen nun zu Brandes Versuchen über. Diese sind umfassend geschildert worden, und ich will Gelegenheit nehmen, zugleich die Resultate meiner frühern Arbeiten diesen anzureihen und die Abweichungen zu bemerken.

Physische Eigenschaften des giftigen Käse.

- 1) Die Farbe ein schmutziges Gelb, mit grünlichen Punkten.
- 2) Structur — wenig porös, mehr compact. Diese letztere Eigenschaft habe ich fast immer bestätigt gefunden.
- 3) Geruch dumpfig stechend, etwas betäubend. Das Aromatische des Käsegeruches verschwindend.
- 4) Geschmack ist nach meinen Beobachtungen stets demjenigen des ranciden Fettes verwandt gewesen.

- 5) Mit Wasser angerieben, erhält dieses säuerliche Eigenschaften, eben so wirkt Alkohol darauf.

Chemische Eigenschaften und Untersuchungen.

Wir verhandeln hier nur die oben gedachten durch Fettsäure giftig wirkenden Käse, und verweisen auf die mit schädlichen Metallstoffen versehenen, bei Letzteren selbst. Brandes hatte 500 Gran des Käse mit Alkohol gekocht, wobei die heiß filtrirte Flüssigkeit beim Erkalten eine gelblich weiße, körnige Masse absetzte, die einstweilen mit a bezeichnet wurde.

Die geistigen Flüssigkeiten aus a wurden einer Destillation unterworfen, und der Rückstand im Wasserbade verdunstet. Es wurde ein Extract erhalten, das mit Wasser ausgekocht, eine braune Lösung gab, die nach dem Verdunsten 160 Gran Rückstand hinterließ, während das vom Wasser nicht Gelöste 62 Gran wog.

Sodann wurde der in Alkohol unlösliche Käserückstand aus a, mit Wasser zum Sieden gebracht. Es entstand eine braune Lösung, die durch das Verdunsten 27 Gran Extract hinterließ.

Prüfung der einzelnen Stoffe nach Brandes.

Die laut a bezeichnete, nach dem Erkalten des Alkohols sich abscheidende, Substanz besaß nachfolgende Eigenschaften:

- 1) Eine gelblich-weiße Farbe.
- 2) War sie löslich in siedendem Alkohol, nach dem Erkalten sich wiederum abscheidend.
- 3) Reagirte diese Lösung sauer.
- 4) Kali und Ammoniak bewirkten eine Lösung der Substanz.
- 5) Zeigte sie keine giftigen Eigenschaften. Sodann wurde

der im Wasser gelöste Rückstand von b mit Alkohol gekocht. Die Lösung trübte sich beim Erkalten und ließ noch einen Theil des in d geprüften Stoffes fallen. — Die davon filtrirte Flüssigkeit hinterließ nach dem Verdunsten eine Substanz, die von Thieren ohne Nachtheil genossen wurde.

Der im Wasser lösliche Theil aus b, war körnig, bräunlich, saurer Reaction, sich auch leicht in Alkohol lösend. Verschiedene metallische Salze fällten denselben, und er verhielt sich wie Proust's Käsefaures Ammoniak. Kali entwickelte Letzteres daraus. Auch diese Substanz deutete auf keine giftigen Eigenschaften hin.

Das wässrige Extract aus c verhielt sich als eine leimartige Materie, und indifferent in ihren Wirkungen auf den thierischen Organismus.

Ich habe bereits früher giftigen Käse mit verschiedenen Flüssigkeiten der Extraction unterworfen, und die daraus fallbaren Substanzen näher geprüft — jedoch nie gefunden, daß sich diese Auszüge, in Beziehung der chemischen Reaction, eigenthümlich verhielten. Eben so zeigten sie keine schädliche Eigenschaften auf den Organismus.

Das Hauptergebniß bei meinen Untersuchungen bestand in den Producten, welche ich durch die Destillation erhielt, und diese Resultate mögen so ziemlich mit den Beobachtungen Serturners und Westrumb's im Einklange stehen. Es würde aber zu weit umfassend seyn, die Versuche von Brandes hier durchzuführen; es genüge daher, daß ich auf den Verlauf dieser lehrreichen Abhandlung selbst verweise — und bei meinen Versuchen nur die Hauptdata derselben berühre. — Die Endresultate der Brandes'schen Untersuchungen gehen dahin aus, daß alle Producte, welche durch Extraction sowohl als Destilla-

tion aus dem verdächtigen Käse erhalten wurden, sich in ihren Wirkungen auf den thierischen Organismus indifferent zeigten. Es möchte ferner nach ihm zu folgern seyn, daß die schädliche Substanz bei der chemischen Zerlegung selbst, eine Modification erhalte, und zwar so, daß die giftigen Eigenschaften verschieden, oder auch durch Anknüpfung einer neuen Verbindung (vielleicht der Säure mit Ammoniak u. s. w.) diese Letzteren einbüße. — Der Umstand, daß Sertürner, Westrumb u. A. im Stande gewesen sind, bei der Zerlegung Producte darzustellen, die allerdings mit giftigen Eigenschaften begabt waren, und Brandes bei ähnlichen Untersuchungen dennoch dies verneinen mußte, führte ihn zu obiger Erklärung, wie auch, daß das Gift der Käse wahrscheinlich eine andere Substanz seyn müsse, als eine der von ihnen genannten, oder auch wohl damit verbunden seyn könne. — Uebrigens bedürfe dieser Gegenstand noch einer Reihe neuerer Versuche, um ins Klare gebracht zu werden. Dann führt Brandes noch an, daß die Käse nicht gleich zusammen gesetzt sind, sondern sie enthalten, je nachdem sie längere oder kürzere Zeit gestanden haben, mehr auflöbliche Producte. — In dem kleinen Handkäse findet sich nach ihm Essigsäure, Aposepedin, phosphorsaures Ammoniak, eine thierisch-vegetabilische Materie, fettes Del, Elain- und Talg-Säure. Letztere drei Substanzen seyen nicht immer vorhanden, jedoch Aposepedin scheint ebenfalls eine Säure zu seyn, da es sauer reagirt und mit Ammoniak eine leicht löbliche Verbindung eingeht, jedoch verliere es beim Erhitzen und Verdunsten der Lösung Ammoniak, und scheide sich aus u. s. w.

S. 185.

Ich gehe jetzt zu meinen Beobachtungen über.

Bereits oben habe ich die allgemeinen physischen und chemischen Charaktere der Käse angeführt, und mit andern Chemi-

Kern gefunden, daß die Structur desselben sich stets mehr zum Compacten hinneigt, und schon durch einen sauren, widerlichen Geruch die giftige Natur bekundet wird.

Bei Untersuchung solcher Käsearten, dürfte man nun sein Augenmerk hauptsächlich auf die Producte der Destillation richten, da die auf anderem Wege abgetriebenen Substanzen, sich nicht mit den bemerkten giftigen Eigenschaften ausgerüstet befinden.

Ich habe eben gezeigt, welchen Veränderungen der Käse unter Einwirkung der Fäulniß und verschiedener Flüssigkeiten unterworfen ist.

Hierauf fußend, unternahm ich eine Reihe von Versuchen mit derjenigen Substanz, die ich bereits im Verlaufe dieser Abhandlung als Rückstand in den Mulden bezeichnete. — Häufig fand ich hier keine Veränderung eingetreten, doch in verschiedenen Fällen solche, wie sie den giftigen Käsearten eigen sind — also, daß man hier wohl die Ursache der Modification mancher Käseart aufzusuchen berechtigt seyn dürfte. — So ist es ja auch bei dem Prozesse der sauren Gährung einleuchtend, daß geringe Atome einer Säure, in der zu gährenden Masse, schon im Stande sind, dieselben binnen kurzem ansehnlich zu vermehren.

§. 186.

I. Zuerst wurde der verdächtige Käse mit hinlänglicher Menge Wasser angerieben, so daß das Ganze eine breiartige Consistenz erhielt. — Die Farbe desselben war wechselnd, je nachdem der Käse röthlich, gelb oder grau erschien. — Diese Maceration geschah vollkommen, so daß binnen kurzer Zeit jede Substanz erweicht erschien. Dies betraf die körnige Masse, welche wir, als dem unverdächtigen Käse eigenthümlich, in der giftigern Art noch vertheilt wahrnehmen.

I
auf v
theilt,
einige
Hälfte
Helme
apparo
A
Hälfte
einstr
schien
wurde
auf de
3
folgen
1)
2)
3)
4)
5)
a.

II. Diese Masse reagirte jedesmal säuerlich. Sie wurde auf verschiedene Art weiter untersucht. In zwei Hälften getheilt, wurde die eine Quantität A, mit mehr Wasser verdünnt, einige Stunden damit in Berührung gestellt, und die andere Hälfte B der Destillation in einem Kolben mit aufgesetztem Helme unterworfen, um der Verunreinigung des Destillationsapparates vorzubeugen.

A wurde demnächst durchgeseiht, und die Flüssigkeit bis zur Hälfte destillirt. Das Destillat erschien wasserhell und wurde einstweilen zurückgestellt. B, der Destillation unterworfen, erschien dagegen von mehr trüber Beschaffenheit. Diese Letztere wurde vermehrt, als das Product der Operation verschiedentlich auf den Rückstand zur neuen Destillation gebracht wurde.

Die Eigenschaften beider Flüssigkeiten bestanden in Nachfolgendem:

- 1) Besaß A einen säuerlich-stechenden Geruch, bei B war dieser mehr empyreumatisch.
- 2) War der Geschmack von A säuerlich, bei B mehr widerlich, hintennach bitter.
- 3) Hatte A nach längerem Stehen, unter Berührung der Luft, das Ansehen beibehalten, während B auf der Oberfläche eine dünne Lage einer fettartigen Substanz abgetrennt enthielt, die besonders säuerliche Reaction andeutete; und einstweilen mit X bezeichnet zur weiteren Prüfung hingestellt wurde.
- 4) Beide Flüssigkeiten zeigten Sättigungscapacität gegen Alkalien.
- 5) Die Hauptdata der chemischen Reaction bestanden darin, daß
 - a. Beide Flüssigkeiten, mit Gallustinctur versetzt und einige Stunden der Ruhe überlassen, die Erzeugung von

Flocken veranlassen. Jedoch war dies bei B in größerer Maße wahrzunehmen.

- b. Bei der Prüfung auf Blausäure, fand sich diese unter 6 Versuchen nur zweimal vor ¹⁾; dies war sowohl bei A als B der Fall.
- c. Salpetersaures Quecksilberoxidul erzeugte einen anfangs schwärzlichen Niederschlag, nach und nach mehr grau werdend. Ich leite dies von der Gegenwart des sich zuerst gebildet habenden Ammoniak's her, besonders reichhaltig bei B, welches späterhin bei Einwirkung der freien Säure mehr gefesselt wurde. Merkwürdig ist der Umstand, daß sich kohlensaures Ammoniak neben der freien Säure in der Flüssigkeit gelöst erhalten kann. — Dies möchte darin seinen Grund haben, daß die Säure gleichsam in eine fettartige Substanz eingehüllt erschien, und durch Reaction des Quecksilbersalzes mehr isolirt wird, und die Wirkungen auf das Ammoniak späterhin ausübt. — Daß bei B ein größerer Antheil Ammoniak's zugegen ist, dürfte wieder darin zu suchen seyn, daß die Käsemasse sich bei der Erhitzung nicht gleichmäßig suspendirt erhält, sondern im Apparate festsetzt und nun eine Zersehung erleidet.
- d. Salpetersaures Silberoxid bewirkte hauptsächlich bei B die Abscheidung einer durch Einwirkung des Lichts bräunlich gefärbten Substanz, die durch hinzugesetztes Ammoniak unverändert blieb.

1) Ich habe bereits oben bemerkt, daß ich die Rückstände der Mulden der Untersuchung unterwarf. Hier erhielt ich bei den ersten Stadien der Gährung, mehrmals Blausäure in dem Producte der Destillation, eben so, als wenn ich Käse für sich mit Wasser der Fäulniß überließ. (S. oben.)

e. Essigsaures Bleiorid bewirkte in beiden Fällen Erübungen, durch hinzugesetzte Salpetersäure wieder verschwindend. Man dürfte dies ebensowohl durch sich trennendes Bleiorid, als auch der Verbindung des Bleiorides mit der thierischen Materie erklären.

Bei allen diesen Operationen schien die in B befindliche Substanz keine besondere Veränderungen zu erleiden.

§. 187.

Die von der gedachten Destillation übrig gebliebenen Rückstände, wurden ebenfalls eigenen Untersuchungen unterworfen. Doch ergab sich aus dem Resultate Nichts, was auf eine nicht schon bekannte Substanz hindeuten könnte. Ich führe dies nochmals kurz an, und verweise auf Brandes Abhandlungen denjenigen meiner gütigen Leser, welcher sich vielleicht mit einer Untersuchung, außer dem Bereiche dieser Verhandlungen liegend, beschäftigen dürfte. Die Resultate sind überhaupt mehreren oben Gedachten, so wie den bekannten Proust'schen anzuhängen. Meiner Meinung nach dürften hier vorzugsweise die flüchtigeren, oder die durch Destillation erhaltenen Substanzen, näher zu berücksichtigen seyn. — Die Gegenwart mehr freier Substanzen in dem Rückstande sowohl durch Extraction mit Wasser als Weingeist erhalten, wohin namentlich Phosphorsäure, Chlor-natrium, thierische Materie, kasesaures Ammoniak, Kaseorid u. s. w. gehören, ist weniger für uns von Interesse, da wir in diesem nicht die schädlichen Substanzen erkennen dürften.

§. 188.

Ich verschaffte mir, im Besitze einer hinreichenden Menge von Käse, neue Quantitäten der laut A und B bezeichneten Flüssigkeiten.

Bei dem Wurstgiste habe ich angeführt, welchen Veränderungen die Fettsäure durch das Alter unterworfen seyn kann,

und habe diese sodann mit dem Namen der oxidirten Fettsäure bezeichnet. Ich unterließ dem zufolge nicht, einen Theil der isolirten Flüssigkeiten von A und B für sich längere Zeit der Einwirkung eines Antheils eingeschlossener atmosphärischer Luft auszusetzen. Sodann wurde eine andere Menge ferneren Untersuchungen unterworfen. A wurde mit Natron gesättiget, und im Porzellaingefäße die Masse zur Trockniß verdunstet, auch nachher erhitzt. Die wieder zu Pulver gebrachte Substanz wurde mit hinreichender Menge Schwefelsäure der Destillation (höchst langsam) unterworfen. In der Vorlage schied sich ein Fluidum ab, das mit den Eigenschaften einer Essigsäure ausgerüstet, und meistens von dem Antheile der früher gedachten empyreumatischen Substanz befreit war. Diese Letztere war aber noch zugegen, wenn das Salz minder im Gefäße erhitzt wurde.

B, auf gleiche Weise behandelt, gab ähnliche Resultate, doch hielt es schwer, bei gleichen Wärmegraden die in selbigen vorhandene fettartige Materie zu zerstören. Ohne stärkern Hitze grad trennte sich die Substanz stets wieder.

§. 189.

Diese fettartige Materie schied sich aus der Flüssigkeit von B, durch wiederholte Cohobation nach und nach ab. Sie wurde leicht getrennt, und stellte so nach wiederholter Destillation mit Wasser, ein unangenehm riechendes, bitterlich-sauer schmeckendes Princip dar, welches, kleinen Thieren eingegeben, dieselben in krankhaften Zustand versetzte. Bei einigen Menschen, welche davon genossen, erregte der Genuß Uebelkeit, Trockenheit des Schlundes und Mangel an Appetit. Diese Wirkung war sehr auffallend und ähnlich derjenigen Substanz, welche von mir als oxidirte Fettsäure bezeichnet worden ist, und die auch eine Materie dieser Art suspendirt enthielt. (Siehe oben Fettsäure.)

§. 190.

§. 190.

Die in den Gefäßen hingestellten Flüssigkeiten von A. und B. wurden nach einigen Monaten geöffnet.

Der empyreumatisch-widrige Geruch hatte sich bedeutend vermehrt, und die Flüssigkeiten von B. enthielten in größeren Verhältnissen, wie früher, die fettartige Substanz beigemengt. Sie wurde durch Sättigung der Flüssigkeit mit Natron, gelinde Verdunstung, und durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, ebenfalls auf dem Destillate schwimmend. Es war mir eher vergönnt mit dieser Versuche anzustellen; ich fand jedoch, daß sie die Eigenschaften anderer Fettarten theilte, so z. E. sich mit Kalien saponificirte, theilweise in Alkohol löste, aber durch concentrirte Schwefel- und Salpetersäure sehr bald den sonst starken Geschmack und Geruch (in ihrer Verbindung) einbüßte.

§. 191.

Wenn der Käse für sich gleich anfangs mit Wasser zum Brei angerieben, und sodann mit Schwefelsäure versetzt, einer Destillation unterworfen wird, so scheint diese Substanz sich nicht zu entwickeln, sondern man erhält sodann ein Fluidum, welches Essigsäure, Spuren von Chlorwasserstoffsäure (aus dem zersetzten Chlornatrium) und Antheile schwefliger Säure (den Umständen gemäß) enthält. Eben so zerstört auf gleiche Weise die Salzsäure jene Substanz, und liefert fremdartige Producte, durch die Zersetzung der Säure theilweise selbst bedingt.

§. 192.

Aus vorliegenden Beobachtungen mögte ich nicht abgeneigt seyn notwendige Resultate zu entnehmen.

- 1) Scheint mir die giftige Eigenschaft sowohl des Wurst-, Fett- und Käsegiftes in der Gegenwart einer eigenthümlichen (sich durch chemische Eigenschaften minder, als durch phy-

Witting sc. II. Bd.

fische characterisirende) Substanz, fettartig = säuerlicher Natur begründet. — Schwefel und Salpetersäure sind bei erhöhter Temperatur geschickt, jene Substanz (bei der Wärme flüchtig) zu zersehen.

- 2) Scheint aus den Versuchen derjenigen unter verschiedenen Umständen der Fäulniß unterworfenen Käsearten hervorzugehen, daß sich diese Substanz unter Einwirkung von Sauerstoff, Licht und Wärme während des Gährungsprocesses und nach der Bildung der Essigsäure, so wie des Ammoniaks erzeugt.

Auffindung des Blutes nach statt gefundener Verwundung oder Ermordung.

Das thierische Blut verdient auch einer nähern Berücksichtigung in gerichtlich = chemischer Hinsicht, besonders, seitdem uns die Beobachtungen des Lassaigue und Chevallier über die Ausmittelung desselben bekannt sind. *) Hier wären vornehmlich die Fälle aufzuzählen, wo nach einer geschehenen Mordthat an dem Instrumente noch Spuren des Blutes, selbst nach längerer Zeit, vorhanden seyn könnten, und wenn vielleicht ein Indicium dieser Art zur Aufhellung der Sache dienen könnte.

§. 193.

Baquetin hatte früher schon beobachtet, daß der in dem bewohnten Zimmer sich erzeugende Eisenrost Ammonium im freien oder kohlensauren Zustande enthalte und die Gegenwart desselben wohl auch vom Blute herrühren könne.

*) Revue medicale, Avril 1825. Geigers Magazin XI. 179.

Lassaigne hatte die Bemerkung gemacht, daß die Blutstropfen auf Eisen gebracht (im möglichst polirten Zustande) und schnell an der Atmosphäre eingetrocknet, keine Oxidation des Metalles bewirkten, jedoch dieses statt fand, wenn das Trocknen an einem feuchten Orte und nach und nach geschah. Die Blutstropfen ohne Oxidation des Eisens lassen sich leicht ablösen. Bei der Untersuchung hat man auf ihre theilweise Lösung in Wasser, röthlich erscheinend, zu achten, wobei eine Trennung des Faserstoffes statt findet. Noch mehr wird dies bewerkstelliget durch das Gerinnen in der Hitze, ferner durch Einwirkung von Säuren, und die Niederschläge, welche mittelst abstringirender metallischer Substanzen erzeugt werden, wozu namentlich Sublimat und Bleiessig zu zählen sind. Ferner durch die Löslichkeit in Aetzkalilauge, und die Verdunkelung der Farbe, wie auch — jedoch wenn schon ansehnlichere Mengen vorhanden sind — aus dem eingeäscherten Rückstande, worin Kochsalz, kohlensaures Natron und phosphorsaurer Kalk vorgefunden werden.

Die Entwicklung des Ammoniak beim Erhitzen solcher verdächtiger Flecke kann, wie oben gesehen, nicht für die Gegenwart des Blutes entscheiden. Wenn jedoch der Rest nachstehende Eigenschaften äußert, so kann um so gewisser die Existenz desselben angenommen werden:

- 1) Behandlung mit reinem kaltem destillirten Wasser, wobei der verdächtige Rest sich in zwei Theile sondern wird, nämlich dem abgelagerten Eisenoxide, und in der überstehenden Flüssigkeit, das Blut gelöst.
- 2) Wird sich dieselbe röthlich färben, schäumen, und mit Säuren zersetzt werden.
- 3) Auch mit den genannten abstringirenden metallischen Salzen, Niederschläge erzeugen.
- 4) Werden die Rostflecke dem Einäschierungsprocesse im Platin-

löffel unterworfen, und nach der Lösung mit wenigem Wasser die Reaction auf salzsaure und phosphorsaure Salze (nach Art und Weise wie bei jenen respectiven Verbindungen weiter oben angezeigt worden ist) unternommen.

Dieses mögten wohl die Versuche seyn, die man mit geringen Quantitäten der Blutflecke anzustellen vermag. Kann man sich größere Mengen derselben verschaffen, so mögte ich noch die Engelhart'schen*) ins Gedächtniß zurückrufen, und zwar, um die Identität des Blutes durch den Eisengehalt näher zu beweisen. Zu diesem Ende würden die Rostflecken in reinem Wasser gelöst, durch das Filtrum das mechanisch sich ablagernde Eisenoxid getrennt, und hierauf die filtrirte, das Blut haltende Flüssigkeit einem Strome von Chlorin ausgesetzt, wobei die Farbe in eine mehr aschgrau gefärbte übergeheth, und die Consistenz mehr verdickt wird. Ich habe verschiedene Versuche dieser Art angestellt, und gefunden, daß die Reaction schon sehr empfindlich ist, selbst bei großen Verdünnungen des thierischen Stoffes. Die Flüssigkeit wird hierauf filtrirt (bei größern Quantitäten des Blutes setze ich auch noch Wasser hinzu) und nun der Reaction auf Eisen unterworfen, wobei sich das eisenblausaure Kali, die anthrazothionsaure Kaliverbindung, die Mekonsäure und Galustinctur wirksam erzeugten. Eine ähnliche Wirkung deutete das Blutroth an, in welchem das Eisenoxid so versteckt vorhanden ist, daß entweder nur der Einäscherungsproceß oder obengenannte Operation die Gegenwart desselben zu bekunden im Stande sind.

*) Kaffner's Archiv der Naturwissenschaften, Jahrgang 1825.

§. 194.

Chevallier*) hat die Versuche auf andere Weise namentlich ausgedehnt. Er ließ Eisenfeile, mit etwas Wasser befeuchtet, längere Zeit (mehrere Monate) an einem Orte stehen, welcher den thierischen Ausdünstungen sehr ausgesetzt war, und andern Theils Eisenfeile mit etwas Blut angerührt dem Eintrocknen unterwerfen. Zur nähern Uebersicht bezeichnen wir bei diesen Versuchen die erstere Masse mit a. und die zweite mit b.

Beide Substanzen wurden nachfolgenden Untersuchungen unterworfen:

Untersuchung mit Wasser.

a) Vertheilte sich mit Wasser angerieben, wobei die Flüssigkeit durchs Kochen nicht zähe wurde. Filtrirt und abgeraucht, blieb ein sehr unbedeutender Rückstand.

Außerdem war die Substanz vor der Berührung mit Wasser, hart, brüchig, im Innern aus kleinen Zwischenräumen gebildet. Das Pulver noch von wenig ausgezeichnetem Geschmack

b) (das durch Blut oxidirte Eisen) vermischt sich unter Anreiben schwierig mit Wasser, und bildet kleine glutimide Massen. Das stärkere Reiben bewirkt eine größere Verbreitung. Durch das Kochen wird die Flüssigkeit zähe, schäumt, und giebt filtrirt nach dem Abrauchen eine thierische Substanz, welche durch die Erhitzung einen beträchtlichen Theil Ammoniak entwickelt, und Kohle hinterläßt.

Außerdem war die Substanz für sich wenig hart, als bei a) dem durch Wasser oxidirten Eisen, ohne merkliche Zwischen-

*) Journal de chimie medicale I. 71. Brandes Jahresbericht 1826.

räume im Innern, das Pulver röthlichbraun, der rothen China verwandt, der Geschmack eigenthümlich bemerkbar, und fade.

Untersuchung mit Salzsäure.

- a) Ist vollkommen in Salzsäure lösbar, die dunkelbraune Lösung wird durch blausaures Eisenkali mit der bekannten berlinerblauartigen Farbe gefällt.
- b) Löst sich zum Theil nur in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas auf, wobei die bräunliche Lösung durch das ebengenannte Prüfungsmittel bläulich grün gefällt wird. Die auf dem Filter gesammelte unauflöbliche Materie ist getrocknet graulich schwarz, flockig, giebt durch den Verbrennungsproceß die Gasarten und Stoffe thierischer Abkunft; in einer Glasröhre erhitzt, Dämpfe, die das geröthete Lacmuspapier bläuen, und Platinlösung (in mehr concentrirtem Zustande) niederschlagen, wobei der Rückstand, wie die Kohle der verbrannten thierischen Körper, glänzt.

Wir finden daher hier die Gegenwart des Ammoniakß unbezweifelt.

Wohl zu berücksichtigen ist auch die Anwendung der Chlorine, nämlich auf die mit Wasser behandelte Substanz, nach dem Abfiltriren des unlöslichen Rückstandes. Ueberhaupt wird auch bei der Untersuchung mit Blut, stets durch die Säuren die bekannte Zersetzung der bluthaltigen Flüssigkeiten erfolgen, indem sich der Cruor abscheidet. Hiervon noch Einiges weiter unter.

Mit Schwefelsäure.

- a) Ist hier gänzlich in verdünnter Schwefelsäure löslich ;

- b) jedoch nur theilweise, wobei der unlöslich flockige Theil durch Verbrennung die Producte thierischer Körper liefert.

Mit Kalkali.

- a) Mit verdünnter Lauge einige Minuten erhitzt, stellt eine ungefärbte Flüssigkeit dar, welche nach dem Filtriren, durch die Sättigung mit Säuren, einige weißliche Flocken abscheidet.
- b) Liefert unter ähnlichen Umständen eine bräunliche Flüssigkeit, welche nach der Sättigung ebenfalls solche braun gefärbte Flocken trennt, jedoch in größerer Menge. Diese Flocken liefern bei der Erhitzung die bekannten thierischen Producte. —

§. 195.

Mit minderen Schwierigkeiten sind die Blutflecken ihrem Ursprunge nach zu entdecken, welche nicht mit metallischen Körpern in Verbindung treten, z. E. auf Leinwand, Kleidungsstücken u. s. w. verblieben. Man weicht dieselben in möglichst wenigem Wasser ein, und sucht auf diese Weise die Untersuchung vorzunehmen. Es ist übrigens bekannt, daß auch hier durch die Dauer der Zeit eine wesentliche Veränderung der Farbe von Statten geht und mehr oder weniger diese Lehtere schwärzlich oder dunkel gefärbt erscheint.

Es ist bekannt, daß das frische thierische Blut an und für sich, dem Erkalten der Atmosphäre ausgesetzt, ohne daß eine immerwährende Bewegung der Masse statt findet, entmischt wird, indem sich nämlich der Blutkuchen (Eruor), und das Blutwasser (Serum) abscheidet. Ersterer ist eine Verbindung aus Blutroth und Faserstoff, Lehteres aus Wasser und Eiweißstoff. Wenn man nun bei gerichtlicher Untersuchung eine bedeutendere Quan-

tität, vielleicht veraltetes Blut, bei welchem beide Substanzen zwar vorhanden, jedoch in einem entwässerten Zustande vorhanden sind, als Corpus delicti hat, so wird ebenfalls die Lösung mit kaltem Wasser vorgenommen, wobei sich das Blutroth löst dagegen der Faserstoff coagulirt zurückbleibt. Wird das gelöste Blutroth bei gelinder Wärme zur Trockniß verdunstet, so erscheint es mit dunkelrother (bei entzündlichen Krankheiten, mehr schwarzer) Farbe, von glänzendem Ansehen, ohne besondern Geschmack und Geruch. Die durch Wasser gemachte Lösung ist sodann auch dunkler und durchsichtig, beim Erhitzen bis nahe zum Siedepuncte das Blutroth als eine dunkle geronnene Masse abscheidend, welches sich beim ferneren Eintrocknen nicht wieder so leicht in Wasser lösen wird.

Das Blutroth, in Verbindung mit dem Faserstoffe, so wie es im natürlichen Zustande vorkommt, wird nach dem Trocknen nicht so vom Wasser gelöst. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung des Blutrothes, ist in der hell sich ablagernden Flüssigkeit gewöhnlich ein geringer Antheil von Natron vorhanden. Die Alkalien, besonders im ägenden Zustande, lösen es mit purpurrother Färbung auf; durch die nachfolgende Neutralisation mit Säuren wird es wiederum niedergeschlagen, und nach Berzelius soll die im Ueberschuß zugelegte Salzsäure das Blutroth in einen unlöslichen Zustand versetzen. — Zu bemerken ist noch, daß das durch die Mineralsäuren außer Salzsäure abgeschiedene und getrocknete Blutroth durch Essigsäure im gelbsten Zustande versetzt wird. Die alkalische Lösung wird durch Alaun, salzsaures Zinnoxid (Oxidul), salpetersaures Quecksilberoxidul und deren Oxidsalze gefällt. — Die wässrige Lösung des, aus dem Blutkuchen nach dem Trocknen gelösten, Blutrothes wird ebenfalls durch Galläpfelaufguß coagulirt abgeschieden.

Diese genannten Eigenschaften sind etwa noch zu verfolgen,

wenn die vorhanden gefundene (frische oder eingetrodnete) Blutmenge bedeutender, wie oben erwähnt, ist.

Uebrigens mache ich noch auf den von mir zu bestätigenden Umstand aufmerksam, wie bei mit Electricität angefüllter Atmosphäre, namentlich während einer anhaltenden Wärme, das thierische Blut nach seiner Zersetzung in Cruor und Serum, namentlich durch Ersteren, sowohl eine Ammoniak- als Blausäure-Bildung veranlassen kann, und dieser Umstand in mancher Beziehung daher noch zu berücksichtigen seyn mögte.

§. 196.

Das Blut mögte übrigens noch in manchen Fällen der Vergiftung einer Untersuchung würdig erachtet werden können, da nicht selten manche Gifte sich durch die Circulation zuerst mit selbigem verbinden, und hierauf der Tod erfolgt.

Monhe im*) macht schon darauf aufmerksam, wie die Zinksalze, auch auf gewöhnlichen Wege dem Körper mitgetheilt, dennoch vom Blute absorbiert werden, und sich namentlich im Blute der Brusthöhle die Gegenwart des Zinks ermitteln läßt. Ebenso wie auch die Gallensubstanz von jenen abstringirenden metallischen Salzen afficirt wird. In allen diesen Fällen ist wohl am Zweckmäßigsten der Einäscherungsproceß zu empfehlen. Ueber die Ausmittelung des Kupfers im Blute, so wie die Art der Trennung des Eisens aus demselben, mache ich weiter unten in dem Nachtrage über „Kupfervergiftung“ aufmerksam. —

*) Toxicologie 1 Bd. S. 155.

VI. Nachträge zur Ermittlung einiger, als giftig im ersten Theile verhandelten Substanzen.

Arsenik. (Vergl. 1. Bb. S. 1 — 58.)

Ich habe Gelegenheit gehabt, in den lehrreichen Vorlesungen der Herrn Professoren Mitscherlich und Rose auch Verschiedenes, diesen Punkt betreffendes in Erfahrung zu ziehen. Außerdem entnahm ich noch andere Methoden der Auffindung aus H. Rose's Handbuch der analytischen Chemie. Uebrigens verweise ich auf den ersten Band der Toxicologie.

Die Reduction der arsenigten Säure geschieht auch zweckmäßig [Kupfertafel fig. 1.] folgendermaßen:

In der Glasröhre fig. 1, wird in der Spitze a. b. die arsenige Säure gebracht, auch das Gemenge des arsenigsauren oder arseniksauren Kalles mit Boraxsäure zc. und in c. die ganze Kohle gelagert, da sonst Kohlenstaub leicht im vordern Theile der Glasröhre umhergestreut wird. Die Flamme des Löthrohrs wird nach c. geleitet, und durch die Erhitzung wird sich bald in x. metallischer Arsenik absetzen. Man feilt in d. e. die Röhre ab, um so das Corpus delicti vorzuzeigen.

Ebenso die Röhre von fig. 2. Es wird in a. die zu reducirende Substanz gebracht, in b. ein Stückchen Kohle und nun hier erhitzt (Weingeistflamme), wobei in c. der Arsenikspiegel erscheint.

Die Reduction des Schwefelarseniks geschieht folgendermaßen durch Wasserstoffgas am sichersten:

Es dient hierzu der Apparat fig. 3. Schwefelarsenik in der geringsten Menge wird mit einem Ueberschuß trocknen, kohlensauern Natrons zusammengerieben, und in einer kleinen Glasröhre von geringer Dimension festgestampft, die Röhre wird abgeschnitten, so daß etwa die Form von a. erscheint. Diese Röhre wird mit der Spitze zuerst in eine andere Röhre x. eingeschoben und nun dem Apparate einverleibt. Bei diesem ist b. die zur Wasserstoffgas Entwicklung bestimmte Flasche. Das Gas wird durch Chlorcalcium c. geleitet, und nachdem es nun den Apparat erfüllt, wird x. erhitzt. Das Wasserstoffgas bewirkt eine Reduction, und das hergestellte Arsenikmetall lagert sich im engern Theile der stets offenen Röhre x. Diese bleibt während der Operation geöffnet, um die Gasart (Schwefelwasserstoffgas) und das verdunstende Wasser abzuleiten.

In den Annals of philosophy XXI. pag. 391. wird auch vom Dr. Turner ein Nachtrag zur Auffindung des Arseniks nach Christifons Methode (1 Bd. d. Toxicologie) gegeben. So heißt es (Kastners Archiv Bd. II. S. 3.):

In dem Falle, daß die erhaltene Menge des nach Christifons Verfahren (aus damit gewesenen Substanzen) geschiedenen Arseniks nicht hinreicht zur Darstellung unzweideutiger physischer Kennzeichen dieses Giftes, so operirt Turner so:

Hat man die Reduction durch schwarzen Fluß unter Anwendung von Hitze in der ungefähr 3 Zoll langen und $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{4}$ Zoll weiten, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre bewirkt, so treibt man die Arsenikkruste durch erneute Erhitzung in der Röhre so lange auf und ab, bis sie sich gänzlich oxidirt hat, wo alsdann glänzende Krystalle von arseniger Säure erscheinen, und sich unter der Loupe als Octaeder ausweisen. Kastner fügt hinzu, daß sich das Arsenikmetall sodann erst sublimire, nachdem die Entbindung des Kohlendampfes geschehen ist, wobei dessen Verdichtung

stets im untern Theile der Röhre, und zwar in sehr geringer Entfernung, von jenem Theile derselben, welcher in der Flamme weilt, erfolgt.

Vergleiche auch Geigers Magazin (Juli 25 S. 22. 1c.)

Kalkwasser. Außer den im 1 Bd. angeführten Substanzen, welche die Fällung mit diesem Reagenze hindern, muß noch der Salpeter und Salmiak erwähnt werden. Der Salmiak, einer Flüssigkeit, worin sich arsenigsaure Kalk befindet, zugesetzt, bewirkt die Verhinderung der sich fällenden Substanz, wobei sich das Fluidum aufhebt. *)

Schwefelsaures Ammoniakkupfer. Es wirkt am besten, wenn arsenige Säure vorher mit Aetkali zur neutralen Verbindung behandelt wurde.

Schwefelwasserstoffgas wird als das sicherste Entdeckungsmittel in Vorschlag gebracht [so auch nach Link **)]

Bei der arsenigen Säure erscheint die Flüssigkeit zuerst gelblich, beim Zusatz weniger Salzsäure sogleich der Oxymentniederschlag. Alkali, namentlich Ammoniak im Ueberschuß, zerstört sogleich den Niederschlag. Verwechelt wird der N. wohl mit dem in einer sauren Cadmiumlösung. Dieser Letztere ist jedoch in Alkalien nicht lösbar. Uebrigens bildet sich der Niederschlag schon ohne Erwärmung.

Schwefelwasserstoffgas bewirkt mit der durch Salzsäure gemachten sauren Lösung der Arseniksäure und deren Salzen einer gelben Niederschlag, der schneller erzeugt wird, wenn die Flüssigkeit erhitzt wird. Sonst erst nach längerem Stehen. Durch Zusatz von Säuren entsteht in der Lösung auch durch Wasser-

*) S. Rose Handbuch S. 150.

**) dessen toxicologische Vorlesungen.

stoffschwefliges Schwefelammonium ein Niederschlag. (Rose a. a. D. S. 74.)

Die Reduction geschieht nach oben erörterter Methode.

Nach H. Rose geschieht die Oxidation der arsenigen Säure am zweckmäßigsten durch Chlor, minder durch Salpetersäure.

Salpetersaure Silberlösung. Erzeugt in der etwas ammoniakalisch gemachten Lösung der arsenigen Säure den bemerkten gelben Niederschlag, in mehr Ammoniak und Salpetersäure löslich. Durch die Niederschläge von phosphorsauren Salzen hauptsächlich darin unterschieden, daß er in schwächern Säuren, als Essigsäure, schon lösbar ist.

In der Lösung der arseniksauren Salze wird ein brauner Niederschlag erzeugt, ebenfalls im Ammoniak und freier Salpetersäure löslich.

Bei den Vergiftungen durch Malerfarben.

Arsenik enthaltend wendet man die Reduction mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohre (wobei der knoblauchartige Geruch entsteht) an. Will man einen Metallspiegel erhalten, so wird das arsenigsaure Kupferoxid mit Salzsäure gelöst, durch Ammoniak übersättigt, und eine überschüssige Quantität Ammoniakhydrogensulfide hinzugefügt, wodurch die arsenige Säure aufgelöst erhalten bleibt, und sich Kupferoxid als Schwefelkupfer fällt. Dieses wird durchs Filtrum getrennt, der R. mit Wasser ausgefüßt, und das Abspülwasser der filtrirten Flüssigkeit zugefüßt. Diese Flüssigkeit enthält Arsenikschwefel gelöst, den man mittelst Salzsäure vorsichtig abscheidet. Das ganze wird bis zur Entweichung des Schwefelwasserstoffgases erwärmt, nach dem Erkalten filtrirt, und der auf den Filter verbleibende Schwefelarsenik mit Natron und Wasserstoffgas [Siehe oben] reducirt.

Nachtrag zur Ermittlung des Quecksilbers. Vergl.
1 Bd. S. 58 — 72.

Alle Niederschläge, Quecksilber enthaltend, werden, in einer Röhre mit Soda erhitzt, in regulinisches Quecksilber zerlegt.

Die Chlorverbindungen des Quecksilbers (Sublimat, Quecksilberchlorid, Calomel, Quecksilberchlorür) müssen vermöge ihrer Verbindung mit Soda erhitzt werden.

Man operirt zur Entdeckung dieser Substanzen folgendermaßen:

Ist das Quecksilbersalz in einer Flüssigkeit gelöst, welche nicht viel organische Substanzen enthält, so siede man die Flüssigkeit mit weniger Salpetersäure, und lasse Hydrosulfuren hineingehen, wobei Schwefelquecksilber erzeugt wird. Dies wird mit Soda reducirt. Vermuthet man Sublimat, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit auf Salzsäure zu prüfen, indem vorerst durchs Erhitzen nicht die Hydrosulfüre weggeschafft wird, sondern man würde dabei einen Verlust von Salzsäure zu befürchten haben. Deshalb setzt man *Cuprum sulphuricum* hinzu, und erhält so Schwefelkupfer. Nach der Filtration schlägt man mit salpetersaurem Silberoxide die Salzsäure nieder. Ist bei einer sublimathaltigen Flüssigkeit viel Eiweiß vorhanden, so wird Schwefelwasserstoffgas keine Einwirkung äußern. Die Flüssigkeit könnte dann mit Salpetersäure gekocht werden, um hier die organische Substanz zu zerstören, wodurch Eiweiß coagulirt, und dann der Flüssigkeit der Schwefelwasserstoff zugesetzt wird.

Am besten wird Chlorgas angewandt und hierdurch die Substanzen flockig niedergeschlagen. Das Metall bleibt gelöst und ist durch die bekannten Reagentien (1 Bd.) zu entdecken. Unter solchen Umständen kann jedoch die Salzsäure nicht quantitativ bestimmt werden.

Hat man eine breiartige oder feste Substanz, worin das Chlorid gemengt ist, so wird die Materie mit Wasser angerührt und Chlorgas durchgeleitet. Besser, man mengt die Materie mit kohlen-saurem Kali oder Natron, dampft Alles bei gelinder Wärme ab, und unterwirft es der Destillation bei nach und nach verstärktem Feuergrade. Die organische Materie wird in verschiedene Producte zerlegt, wobei sich regulinisches Quecksilber im Halse ablagert. —

Nachtrag zur Ermittlung des Kupfers. Vergl. 1 Bd.

S. 99 — 107.

Siehe angeführte Reagentien:

Wein, besonders Rothwein, bewirkt die Hemmung der Reaction nächst Zucker. (Vergl. 1 Bd. Ueber Einwirkung des Zuckers.)

Ammoniak bewirkt hier im Ueberschusse keine blaue Färbung, sondern eine schwärzliche.

Hydrosulfüren lassen keine Erscheinungen wahrnehmen, sondern die kupferhaltige Flüssigkeit wird heller gefärbt.

Eiweißhaltige Substanzen erzeugen, mit Kupfersalzen zusammengebracht, ein hellbläuliches Coagulum, im Uebermaße des Eiweißes löslich. Ammoniak löst dieses Coagulum mit bläulicher Farbe und Ammon. hydroth. erzeugt bräunliche Färbung ohne besondern Niederschlag.

Bei der Gegenwart des weißen Weins ist blausaures Kali (Kaliumeisencyanür) sehr wirksam, da Ammoniak Abweichungen äußert.

Tyllay aus Dijon theilt der societé de chimie medicale unter dem 9 Octbr. 1826 noch einige Untersuchungen über die Auffindung des Kupfers in thierischen Substanzen mit.

Es wurden 4 Gran Grünspan mit 8 Unzen Blut vermengt, abgedunstet und in Kohle verwandelt, sodann diese Letztere mit verdünnter Salpetersäure bei erhöhter Temperatur und filtrirt. In diese Flüssigkeit wurde ein starkes Galläpfeldekot mit einem Zusatz von Ammoniak gegossen, wodurch ein bedeutender Niederschlag entstand, der, von der Flüssigkeit getrennt, geglüht, noch heiß wiederholt mit reiner und schwacher Salzsäure und hierauf mit Salpetersäure behandelt wurde. Die Erstere nahm das Eisen auf, und die Salpetersäure, welche das Kupfer enthalten konnte, wurde noch mit 2 Unzen destillirtem Wasser vermischt, im Ganzen daher gegen 5 Unzen Fluidum. Von dieser Letzteren 5 — 6 Tropfen in 2 Unzen Wasser gebracht, reichten hin, um die Gegenwart des Kupfers durch das eisenblausaure Kali und Ammoniak erkennen zu geben.

Außerdem führt der Verfasser an:

Die Wirkung der Gallussäure gegen die Kupfersalze ist so, daß ich mich davon, um das Kupfer aus einer Lösung in einer großen Menge Ammoniak's niederzuschlagen, mit Erfolg bedient habe. Jedoch mußte nach kurzer Zeit thierische Kohle hinzugefügt werden, um eine Entfärbung der Flüssigkeit zu veranlassen.

In der durch Ammoniak bewirkten Lösung wird durch kalisches Kali nach einiger Zeit ein blauer Niederschlag erzeugt, durchs Erhitzen schwärzlich werdend.

Kaliumeisen-Cyan erzeugt einen gelbgrünen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag.

Durch das Löthrohr werden Kupfersalze leicht erkannt. Mit Borax und Phosphorsalz bilden sie in der äußern Farbe eine grüne, schöne Farbe; in der innern eine schmutzig braunrothe. Mit Soda gemengt, und auf Kohle der innern Flamme ausge-

seht, werden sie reducirt; man sucht durch Zerreiben der Kohle und Schlemmen, das regulinische Kupfer zu erhalten.

Nachtrag zur Ermittlung des Zinnes.

(Vergl. I Bd. S. 83 u.)

Zum Zinnoxide.

Der durch Hydrothionammoniak erzeugte Niederschlag von gelber Farbe ist in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wiederum lösbar. (H. K. a. a. D. S. 65.)

Schwefelwasserstoffwasser oder das Gas bewirkt nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag, welcher schneller durchs Erhitzen entsteht.

Vor dem Löthrohre werden sie leicht reducirt, indem man die Salze, mit Soda gemengt, der innern Flamme auf Kohle aussetzt. Zu einer grünen Perle von Phosphorsalz und Kupferoxid gesetzt, färbt sie das Zinnkorn in der Flamme braunroth, indem sich Kupferoxidul erzeugt.

Nachtrag zur Ermittlung des Zinkes.

(Vergl. I Bd. S. 89 — 92.)

Reduction. Die regulinische Darstellung des Zinkes ist schwierig, Löthrohrversuche bleiben jedoch sicher.

Die zinkhaltige (oxidirte) Substanz wird auf Kohle mit Soda gemengt, durch die innere Flamme des Löthrohrs erhitzt, und so die Kohle mit einem weissen Rauche von Zinkoxid beschlagen. Mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet, und durch die Flamme des Löthrohrs erhitzt, geben sie eine schöne grüne Farbe. *)

*) Rose a. a. D. S. 54.

Eben so kann Hydrothionzink behandelt werden. Bei diesen Operationen verflüchtigt sich zuerst Zink, wird aber schnell oxidiert. Salzsaurer Zink wird vorher mit Soda gemengt, da sich sonst flüchtiges Chlorzink bildet. Hat man Kupfer und Zink (Messing) zu erforschen, so ist es zweckmäßig zuerst in der sauern, gedachten Lösung durch Schwefelwasserstoffgas das Kupfer wegzunehmen, und nachdem dieselbe wieder alkalisch geworden, das Zink. Breiartige Substanzen werden zuerst durch Chlor entfärbt.

Die durch phosphorsaure Salze erzeugten Niederschläge sind wiederum in Säuren, kausischem Kali und Ammoniak lösbar.

Eben so ist der oxalsaure Niederschlag löslich in Ammoniak, Aetkali und Säuren.

Zur Ermittlung des Spießglanzes in gemischten Flüssigkeiten. (Vergl. 1 Bd. S. 73 u. f. w.)

Wir haben hier neuere Versuche von E. Turner (in Edinburgh medical and surgical journal July 1827), welche die Empfindlichkeit verschiedener Reagentien auf das Spießglanz in gemischten Flüssigkeiten betreffen, zunächst die höchst verdünnten Solutionen des Brechweinsteins. Ich verweise übrigens auch hierbei auf den ersten Band meiner Toxicologie, Artikel Spießglanzpräparate.

Turner führt verschiedene Reagentien auf den Brechweinstein an, unter ihnen die Alkalien, Säuren (namentlich Salz- und Schwefelsäure), Galläpfelaufguß und Schwefelwasserstoffgas. Es wird hier erwähnt, daß Aetkali, vorsichtig zu einer concentrir-

ten Lösung des Brechweinsteins gesetzt, einen häufigen weißen Niederschlag erzeugt, im überschüssigen Fällungsmittel wiederum lösbar. Bei einer sehr verdünnten Lösung bewirkt das Alkali jedoch keine Veränderung. Aetzammoniak erzeugt einen körnigen weißen Niederschlag in einer concentrirten Lösung des Brechweinsteins. Kohlensaures Ammoniak schlägt nichts daraus nieder, dahingegen sind die fixen kohlen sauren Alkalien, so auch das Kalkwasser sehr empfindlich, so daß eine Lösung, 1 Gran des Spießglanzsalzes zu 1 Unze Wasser noch deutlich durch kohlen saures Kali und Kalkwasser weiß gefällt wurde, während das Aetzkali und Ammoniak nicht mehr deutliche Beweise der Existenz lieferten. Bei der zweifachen Verdünnung des angezeigten Verhältnisses wirkt Kalkwasser nicht mehr, jedoch liefert kohlen saures Kali noch einen Niederschlag. Bei der vierfachen Verdünnung hört aber auch diese Reaction schon auf.

Die Empfindlichkeit der Salzsäure und Schwefelsäure kommt der des kohlen sauren Kalis gleich. Jedoch muß der Zusatz vorsichtig geschehen, da sonst ein Uebermaß derselben den Niederschlag wieder aufnimmt. Die Gallüstinktur steht der Empfindlichkeit jener Reagentien nach. Bei 2 Gran des Brechweinsteins zu 1 Unze Wasser, wird nur noch eine Trübung erzeugt.

Unter allen Prüfungsmitteln zeichnet sich jedoch noch das Schwefelwasserstoffgas aus. Eine Lösung aus 1 Gran Brechweinstein und 8 Unzen Wasser, nimmt beim Hindurchleiten von jener Gasart eine Orange-Farbe an.

Bei der Erhitzung und nach vollkommener Sättigung mit Gas wird eine beträchtliche Menge Schwefelsibium abgeschieden. Dieses unterscheidet von einer physisch ähnelnden Verbindung des Schwefelcadmiums dadurch, daß es leicht lösbar in Aetzkali erscheint, und durch Wasserstoffgas, so wie Schwefelarsenik, reducirt wird.

Der Verfasser berührt auch mehrere Beobachtungen mit gemischten Flüssigkeiten angestellt. Es wurde in Wasser gelöster Brechweinstein mit Thee, Fleischbrühe, Milch und Bier in solchen Verhältnissen gemischt, daß 2 Gran Brechweinstein auf 4 Unzen Flüssigkeit kamen. Durch diese wurde gegen 20 Minuten lang ein Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet, nachdem dieselben vorher mit Weinsäure angeäuert, aufgeköcht und filtrirt worden. In den drei ersten Flüssigkeiten entstand sogleich ein reichlicher Niederschlag, und in der Milch dann, nachdem dieselbe aufgeköcht, worden.

Alle diese Niederschläge setzten sich leicht und mit der eigenthümlichen Farbe ab, ausgenommen beim Bier, welcher Niederschlag jedoch auf ein Filter gesammelt und getrocknet, dem Papiere die Farbe des Schwefelstibiums ertheilte. (Man vergleiche hiemit meine Beobachtungen im 1 Bde.)

Der Zusatz der Weinsäure ist übrigens nothwendig, indem alle Niederschläge aus dem Brechweinstein durch die Prüfungsmittel, bis auf den durch Schwefelwasserstoff, so wie auch durch thierische und vegetabilische Flüssigkeiten, in der Weinsäure leicht lösbar erscheinen.

Die Niederschläge durch Kalkwasser, Salzsäure, verschwinden augenblicklich auf einen Zusatz von jener Säure; sodann wird auch von ihr die Verbindung des Gerbestoffes mit Stibiumoxid, erzeugt aus den Aufgüssen der Galläpfel, Chinarinden und Thees leicht aufgenommen. Bei einer Flüssigkeit, thierische Milch enthaltend, muß zugleich Salzsäure angewandt werden, indem durch diese Procedur der Käse vollständiger ausgeschieden wird. Als eine allgemeine Regel könnte man daher annehmen, daß bei Untersuchungen dieser Art, die verdächtiger Weise Brechweinstein enthaltende Flüssigkeit, mit 1 oder 2 Drachmen Weinsäure und Salzsäure vermischt würde, sodann man sie ein Paar Minu-

ten zur Abscheidung gerinnbarer Substanzen kochen läßt, nachdem Erkalten eintrat, filtrirt und die Prüfung mit Schwefelwasserstoffgas vornimmt. Bei der Verjagung des überschüssigen Gases, wird sich bei dem Erhitzen das gedachte Schwefelstibium abscheiden.

Der Verfasser führt auch noch einige wichtige Beobachtungen über die Reduction des Niederschlages an. Die gewöhnliche Methode scheint ihm bei kleinen Portionen nicht sehr dem Zwecke entsprechend; daher empfiehlt er diejenige durch Wasserstoff. Es wurde in die Mitte einer 3 Zoll langen und $\frac{1}{2}$ Zoll weiten Glasröhre das trockne Schwefelmetall gebracht, und nun mittelst des pneumatischen Apparats Wasserstoff hinübergeleitet. *)

Die Verfeinerung des Schwefelmetalles fing schon bei der ersten mäßigen Erhitzung über der Spirituslampe an, allein, um Alles vollständig zu bewirken und das Stibium zum Schmelzen zu bringen, mußte das Glas bis zum Rothglühen erhitzt, und in dieser Temperatur 5 — 6 Minuten erhalten werden. Zuletzt wurde die Böhrohrflamme zur Hülfe genommen.

Man findet je nach der Lage der Substanz das reducirte Metall in verschiedener äußerer Form, entweder in spongiöser Beschaffenheit, oder in kleinen Kügelchen. Die metallische Natur wird durch ein Drücken mit irgend einem stählernen Körper zc. erkannt.

Es war dem Verfasser möglich, noch von $\frac{1}{10}$ Gran des Schwefelmetalls das regulinische Spießglanz darzustellen, dessen metallischer Glanz deutlich durch die Loupe erkannt werden konnte.

*) Vergleiche den im Nachtrage bei der Reduction des Schwefelarseniks beschriebenen Apparat.

Aus der Hälfte der Niederschläge, die aus einer Mischung von 2 Gran Brechweinstein mit Fleischbrühe und Milch dargestellt waren, erhielt der Verfasser deutliche metallische Körner.

Bei der Reduction des Niederschlages aus dem Biere fand der Verf. das reducirte Metall mit einer beträchtlichen Menge vegetabilischer Substanz begleitet, die natürlich als Kohle beige-mengt war. Es wurde durch diesen Umstand der metallische Glanz beeinträchtigt, und hier wird der Rath ertheilt, das Gemenge in einer offenen Glasröhre bis zum Rothglühen über der Spirituslampe zu erhitzen, wobei sich das Stibium in Oxid verwandelt, welches nun als ein weißes Pulver sich in den obern Theil der Glasröhre ansetzt, und vermöge der physischen Eigenschaften schon zu erkennen ist.

Das wasserstoffschweflige Schwefelammonium erzeugt einen rothen Niederschlag, sich vollständig wieder in einem Ueberreste des Fällungsmittels lösend.

Die durch Alkalien (sowohl kausische als kohlen-saure) in den Antimonoxidsalzen erzeugten Niederschläge sind nach H. Rose nicht wieder lösbar in einem Ueberschusse des Fällungsmittels —

Antimoniumverbindungen werden leicht durch das Löthrohr erkannt. Sie werden durch die innere Flamme des Löthrohrs mit Soda zu Metall reducirt, welches, wenn es geschmolzen ist, lange, ohne daß es von Neuem erhitzt wird, einen aufsteigenden

dicken, weißen Rauch entwickelt. Beim Abkühlen umgibt sich die Kugel mit einem Netzwerk von Krystallen. Wenn das entzündete Korn in eine Papierkapsel geworfen wird, so verbrennt es mit lebhaftem Glanze und umherkreisend, wobei es eine bläuliche Färbung auf dem Papiere bewerkstelligt. Beim Zinnoxide ist diese gelb.

Verbesserungen.

- pag. 26. §. 26. statt Pflanzenalkaliden lies Pflanzenalkaloiden.
pag. 53. §. 51. statt Aqua laurocerari lies Aqua lauro-cerasi.
pag. 170 §. 151. statt Dr. Siclers lies Dr. Seilers.
statt Schubarts Chemie „neueste Auflage“ 1827
lies 1829.

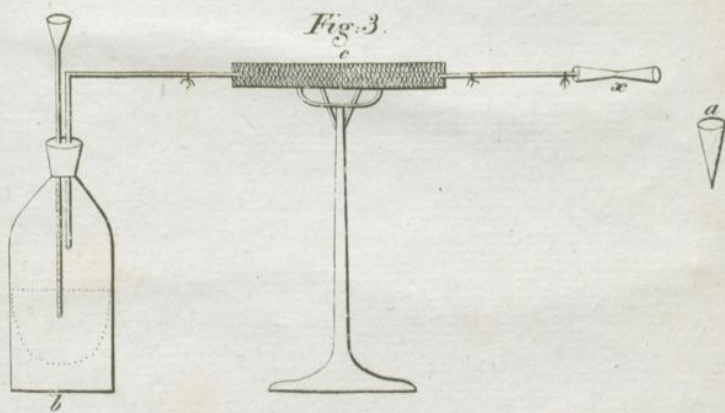
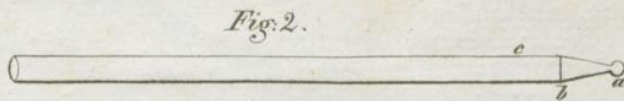
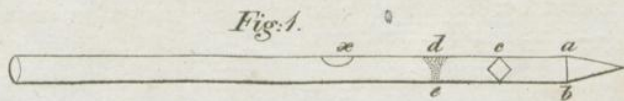
Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Beobachtungen

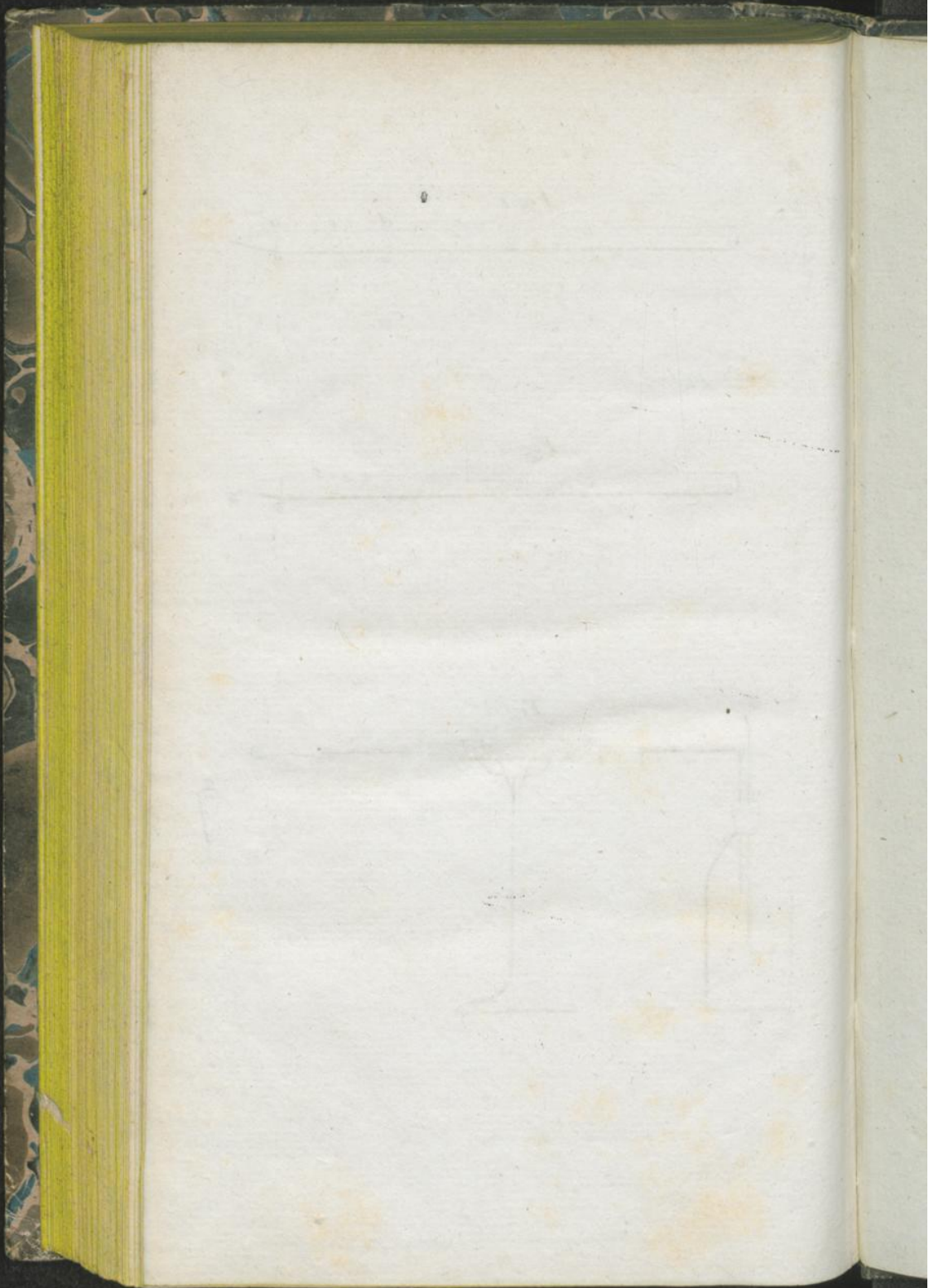
Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

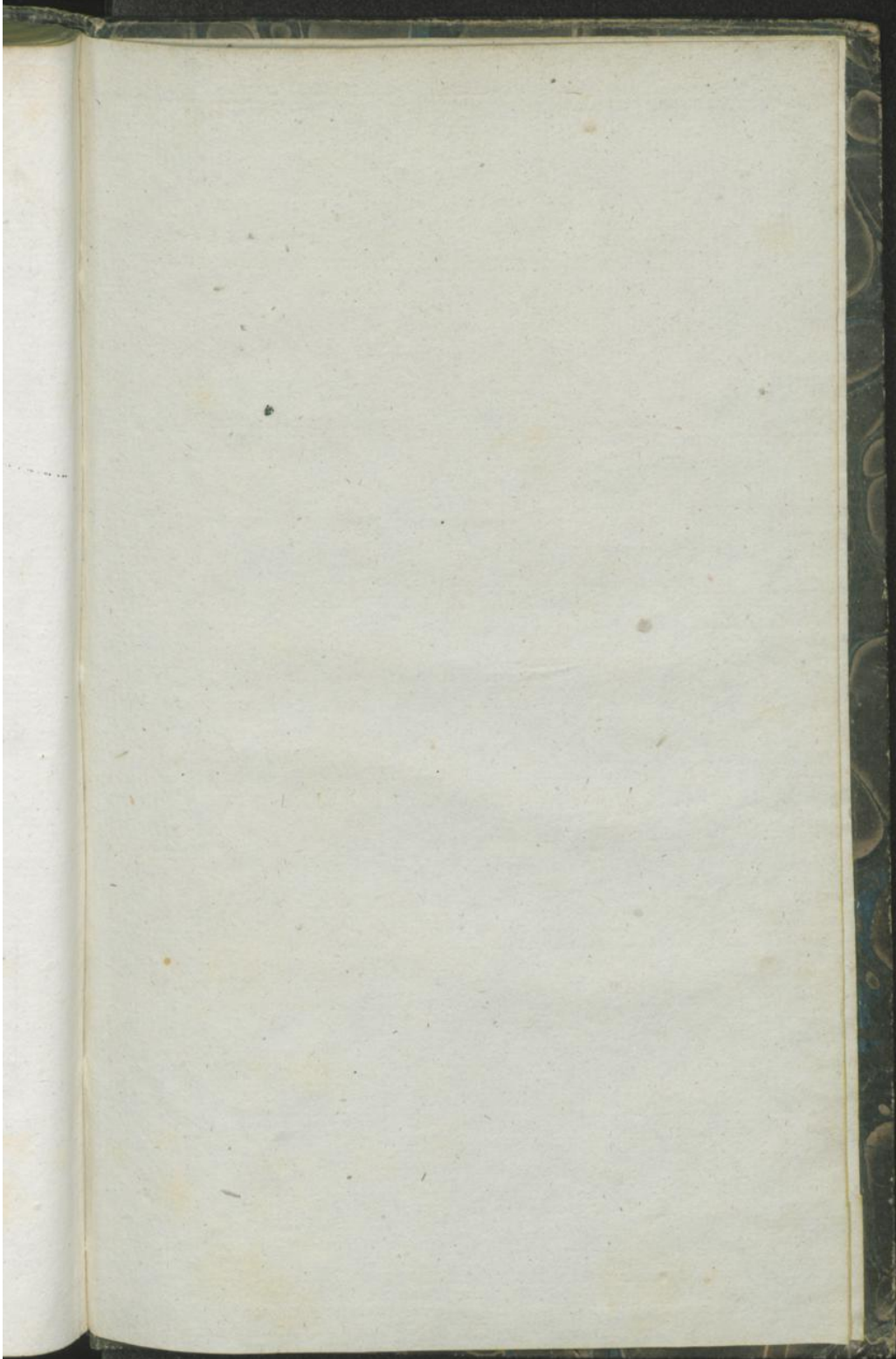
Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

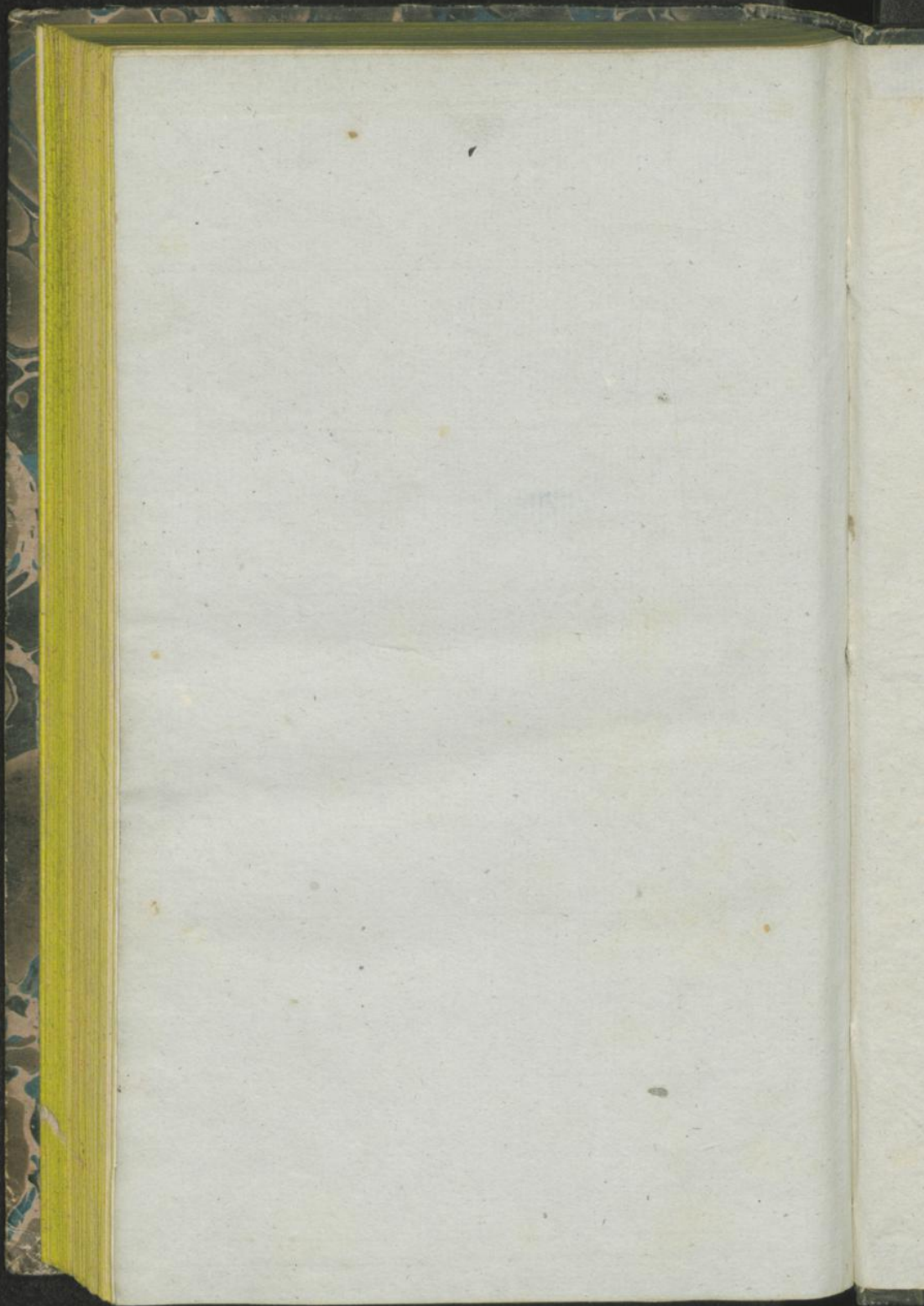
Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.



Zu Wittings Toxicologie 2^{te} Th.







19410

