

Specielle Betrachtung der Gifte.

Anorganische Gifte.

§. 71.

A r s e n.

In der analytischen Chemie ist man, um die Gegenwart von Arsen zu entdecken, und zu beweisen, schon zufrieden, wenn man bei der Behandlung des zu untersuchenden Körpers vor dem Löthrohre auf der Kohle einen weissen Rauch mit Knoblauchgeruch bemerkt. In einer Flüssigkeit wendet man zu gleichem Zwecke Schwefelwasserstoff, Blei- und Silberauflösung an. Niemals fordert man mehr Beweise; am allerwenigsten die Reduction des Arsens aus seinen Verbindungen. In der gerichtlichen Chemie sind die erstern Versuche nur Anzeigen der Gegenwart, die man immer noch mit ziemlich mistrauischen Augen ansieht; als vollständigen Beweis betrachtet man nur die Reduction. Und ich glaube nicht mit Unrecht; Irren ist menschlich; der Irthum wird aber um so mehr vermieden werden, je mehr Kennzeichen eines Dinges aufgesucht und als übereinstimmend befunden werden, besonders wenn die Untersuchung von solchen geführt wird, welche das Practische derselben nur als Nebensache betreiben und betreiben müssen. Auf der andern Seite finde ich es übertrieben, ja es scheint mir in ein Spiel auszuarten, wenn man statt zweier oder dreier Kennzeichen, deren Zusammentreffen anerkannt vollständige Beweiskraft hat, die doppelte Anzahl und wohl noch mehr fordert,

oder ausfindig zu machen sucht. Ich komme jedoch hier von Neuem auf die Bemerkung zurück, dass man bei den Experimentatoren so häufig die gehörige Fertigkeit in Anstellung der Versuche und die erforderliche Fähigkeit, den Erfolg derselben zu beurtheilen, gänzlich vermisst, und dass man zu glauben scheint, als brauche man zur Leitung einer solchen Untersuchung nichts als die buchstäbliche Kenntniß der Regeln!

§. 72.

Der Hauptversuch also, welcher als vollständiger Beweis für die Gegenwart des Arsens in gerichtlichen Fällen angesehen wird, ist die Reduction desselben. Diesen Versuch stelle man jedoch nicht eher an, als bis man durch vorherige Proben ganz unzweideutige Anzeigen des Giftes erhalten hat. Die hierzu geschickten Versuche habe ich zwar schon bei den einzelnen Reagentien angegeben; hier will ich sie aber sämmtlich zur weitem Characteristik des Arsens noch einmal zusammenstellen, und dabei noch auf einige Cautelen aufmerksam machen.

§. 73.

Das Arsen kommt in gerichtlichen Fällen wohl nicht anders vor, als in regulinischer Gestalt, in Verbindung mit Sauerstoff zu arseniger Säure und in Verbindung mit Schwefel zu Realgar und Rauschgelb. In allen diesen Gestalten hat es die Eigenschaft, in Berührung mit Kohle beim Erhitzen einen starken Knoblauchgeruch auszustossen. Das regulinische Arsen oxydirt sich dabei theilweis zu schwarzem Oxyd, dem man eben die Eigenschaft zuschreibt, beim Erhitzen jenen Geruch von sich zu geben, grösstentheils

aber zu arseniger Säure, welche die weissen Nebel ausmacht, die sich beim Verbrennen des Arsens erzeugen. Bei der gleichen Behandlung des Schwefelarsens wird zuerst schwefelige Säure entwickelt, die sich durch den bekannten Geruch zu erkennen giebt, später kommt der Geruch des sich verflüchtigen Arsenoxydes zum Vorschein, aber nie ohne den Geruch nach brennenden Schwefel. — Die arsenige Säure muss desoxydirt werden, wenn man jenen Geruch beobachten will; daher die Behandlung auf der Kohle, die bei den beiden ersten Formen nicht gerade nöthig ist. Wohl zu bemerken hat man, dass dieses Kennzeichen einzig und allein nur dann beobachtet wird, wenn man Wärme anwendet; nur in Gasform hat das Arsenoxyd Geruch; bei gewöhnlicher Temperatur, wo dasselbe starr und fest ist, ist es völlig geruchlos. Dadurch unterscheidet sich das Arsenoxyd von andern ähnlich riechenden Stoffen, mit welchen man eine Verwechslung befürchtet hat: Phosphor stösst einen ähnlichen Geruch nur bei langsamer Verbrennung aus, bei der Temperatur der Atmosphäre; bei rascher Verbrennung, bei erhöhter Temperatur, bemerkt man nie diesen Geruch; Zwiebeln und Knoblauch riechen, auf ganz gleiche Weise, nur bei gewöhnlicher Temperatur; bei derjenigen aber, welche man hier geben muss, wird der Geruch so empyreumatisch, dass man füglich sagen kann: es ist der Knoblauchgeruch nicht mehr.

§. 74.

Das metallische Arsen hat eine zinnweisse Farbe, kommt aber bei Vergiftungen niemals mit derselben

vor; denn schon an trockner Luft überzieht es sich rasch mit einer schwarzen glanzlosen Haut, dem Arsenoxyd. Sind die Stücken, welche sich vorfinden, gross genug, so dringt die Oxydation häufig nicht bis in das Innere derselben, und man bemerkt dann den Metallglanz und die gehörige Farbe, wenn man ein Stück von einander schlägt, auf den frischen Bruchflächen.

§. 75.

In einer an einem Ende zugeblasenen Glasröhre erhitzt, sublimirt sich das Arsen, und man bemerkt von Aussen eine bleigraue metallischglänzende Fläche, über welcher sich unmittelbar ein schmaler, brauner Streif erhoben hat. Schneidet man aber die Röhre unmittelbar unter dem metallischen Arsen durch, so sieht man auf der innern Seite das Arsen in krystallinischen Blättchen von mehr stahlgrauer Farbe aufsitzend. In gerichtlichen Fällen ist es dann am zweckmässigsten und nettesten, eine hinlängliche Menge in eine etwa 3 Zoll lange Glasröhre von nicht gar zu dickem Glase hermetisch einzuschliessen, und durch behutsames Erhitzen es so an einer Stelle zu concentriren, dass es auf der äussern Seite deutlich den Metallspiegel, auf der innern die krystallinische Anordnung der Theilchen zeigt. Bei ganz kleinen Mengen Arsen kommt aber nicht einmal ein Metallspiegel zum Vorschein; man bemerkt nur ein grauschwarzes Pulver, was sich dünn und spärlich an den kälteren Theilen der Röhre anlegt. In diesem Falle lässt man die Röhre so kalt werden, dass man sie bequem anfassen kann; zieht dieselbe, etwa 1 Zoll über der Stelle, wo das verdächtige Pulver sich angelegt hat, 1 bis 2 Zoll lang

bis zur Dicke einer mässigen Krahenfeder aus und lässt es vollkommen kalt werden. Man treibt sodann das flüchtige Pulver durch vorsichtiges Erhitzen vom geschlossenen Ende der Röhre her in die Verengung derselben, wo es, auf eine kleinere Fläche beschränkt, leichter zu einer glänzenden Fläche zusammentritt. Auch hier schneidet man unmittelbar unter oder über dem gesammelten Metalle die Röhre durch, schabt das Pulver mit einem reinen Messer aus der Röhre auf weisses Papier und streicht einige Mal mit demselben auf einer festen Unterlage darüber hin. Hat man genug davon, so verbrennt man einen Theil des Papieres, um den Arsengeruch zu bemerken, den andern, auf welchen sich bei Gegenwart von Arsen deutlich metallischglänzende Stellen bemerken lassen, schliesst man als *Corpus delicti* in ein Stückchen Glasröhre hermetisch ein. War die Menge des auf das Papier aufgestrichenen Arsens nicht hinlänglich, so kann man das durch das Abschneiden entstandene Ende der Röhre in die Spiritusflamme halten, wo der Geruch von den dasselbst gebliebenen Theilchen deutlich genug seyn wird.

§. 76.

In einer an beiden Enden offenen Röhre über der Spirituslampe erhitzt, verwandelt sich das regulinische Arsen langsam in arsenige Säure. Die Röhre muss hierzu zum wenigsten 10 Zoll lang seyn; man legt das Arsen etwa 4 Zoll von einem Ende entfernt ein, und hält die Röhre schief in die ganz schwach brennende Spiritusflamme, so dass das kürzere Ende sich niedriger befindet. So wie die ganz schwache

Hitze einwirkt, legt sich oberhalb des Arsens ein weisser Ring an; man fährt fort zu erhitzen, so lange noch etwas Arsen da ist. Die Hitze darf nie so stark werden, dass die arsenige Säure an einem Ende der Röhre anfängt fort zu rauchen. Wenn man das obere Ende dann mit dem Finger zuhält, die arsenige Säure etwas stärker erhitzt, und die Röhre darauf aus der Flamme herausnimmt, so legt sich die arsenige Säure krystallinisch in dem unterwärts gehaltenen Theile der Röhre an; diese Krystalle haben eine blendendweisse Farbe, fast Metallglanz, und zeigen, trotz ihrer Kleinheit und ihres Glanzes mit der Loupe betrachtet, deutlich octoëdrische Gestalt. Diese Probe ist so bestimmt, dass Berzelius ihr volle Beweiskraft für die Gegenwart des Arsens zutheilt, wenn die Menge des Metalles so gering ist, dass es sich in metallischer Form nicht mehr ganz bestimmt erkennen lässt.

§. 77.

Das metallische Arsen ist im Wasser unlöslich, geht aber während des Erhitzens bei Behandlung mit reiner Salpetersäure in arsenige Säure über, die, wenn die Flüssigkeit nicht zu sehr concentrirt ist, in Auflösung bleibt, im entgegengesetzten Falle aber eine feste krystallinische Rinde auf der innern Fläche des Glases bildet. Diese verschwindet, wenn man die hinreichende Menge Wasser hinzubringt, und die völlige Auflösung durch Kochen unterstützt. Die gebildete arsenige Säure wird auf gleich anzugebende Weise weiter geprüft.

§. 78.

Mit einer Auflösung von Aetzkali oder kohlensaurem Natron gekocht, entwickelt das Arsen ein nicht

stark, aber von kochender Alkalilauge specifisch verschieden riechendes und Ekel erregendes Gas; und es hat sich binnen 5 Minuten so viel arsenige Säure gebildet, dass die Flüssigkeit, klar abgegossen und mit Salpetersäure neutralisirt, mit Silbersolution einen sehr reichlichen eigelben Niederschlag giebt. Es wird also beim Kochen des metallischen Arsens mit genannten Substanzen auf jeden Fall unter Zersetzung des Wassers arsenige Säure und Arsenwasserstoff gebildet, und für die gerichtliche Chemie ist es von Wichtigkeit, darauf Rücksicht zu nehmen. Denn wo nur noch kleine Mengen metallischen Arsens in dem Magen und den Gedärmen zurückgehalten worden sind, da könnte bei der Behandlung mit Aetzkali so viel Arsen fortgehen, dass die gebildete arsenige Säure nur unvollkommene Anzeigen gäbe. Man würde zum wenigsten bei der Berechnung um einen sehr grossen Theil zu wenig Arsen angeben. Daher ist bei den vorläufigen Versuchen jedes Mal dahin zu sehen, in welcher Gestalt das Arsen in der zu untersuchenden Substanz sich vorfindet. Lassen sich mittelst der Loupe schwarze Pünktchen erkennen, besonders in der mit Wasser ausgekochten Masse, und entsteht beim Verbrennen derselben ein Geruch nach Knoblauch, verschwinden die Pünktchen noch ausserdem rasch bei Behandlung mit Salpetersäure und ist nun die Gegenwart von arseniger Säure in der Flüssigkeit deutlich, so kann man mit grösstem Rechte schliessen, dass man mit Arsen in metallischer Gestalt zu thun habe, und dann muss man jede unmittelbare Behandlung mit den Alkalien vermeiden. Uebrigens glaube man nicht, das metallische Arsen, da es ein so bedeutendes specifisches Gewicht (8,3 bis 8,8) be-

sitzt, werde sich durch Schlemmen von den andern Stoffen mechanisch trennen lassen; gröbere Stücke lassen diese Scheidung wohl zu, bei feiner Vertheilung aber erhält sich das Arsen so lange schwebend, dass andere Stoffe zugleich mit niederfallen, besonders wenn die Flüssigkeit Eiweissstoff und Schleim enthalten sollte.

§. 79.

Das metallische Arsen, um kurz seine Kennzeichen zu wiederholen, hat, wie es bei Vergiftungen vorkommt, schwarze Farbe, keinen metallischen Glanz, zeigt aber zinnweisse Farbe und Metallglanz auf frischem Bruch, oder beim Striche; lässt sich sublimiren, verbrennt mit Knoblauchgeruch und stösst weisse Nebel aus, welche sich zu arseniger Säure in krystallinischer Form verdichten lassen, ist im Wasser unlösbar, giebt mit Salpetersäure erhitzt arsenige Säure, und verwandelt sich, mit den Alkalien gekocht, grösstentheils in arsenige Säure.

§. 80.

Die arsenige Säure, im gewöhnlichen Leben und im Handel weisser Arsenik genannt, kommt bei Weitem am häufigsten als Vergiftungsmittel vor; daher man sich auch das starke Anschwellen dieses Capitels in den resp. Schriften erklären kann. Sie stellt sich in reinsten Form als ein durchsichtiges oder durchscheinendes Gas dar, das aber beim Aussetzen an der Luft unter Anziehung von Wasser bald milchweiss wird, unter Beibehaltung des Glanzes. In die-

ser Form kommt sie auch im Handel und in vorliegenden Fällen am häufigsten vor. Die Bruchstücke sind frisch scharfkantig, von unvollkommen muschlichem Bruche, und lassen sich leicht pulverisiren.

§. 81.

In einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre scheint die arsenige Säure in Fluss zu kommen, zum wenigsten adhärirt sie dem Glase, und die Stücke werden stumpfkantig; zugleich aber verflüchtigt sie sich und legt sich höchstens $\frac{1}{4}$ Zoll über der Stelle, wo sie auflag, in einer krystallinischen (Rinde) an; ein geübtes Auge erkennt mittelst der Loupe die octaëdrische Form der einzelnen Krystalle. Von ansehnlicherer Grösse erhält man dieselben, wenn man die Röhre an einer Stelle etwas auszieht, an dieser Verengung einen Spahn von Kohle einlegt und nach der Erhitzung derselben die arsenige Säure über dieselbe hinwegtreibt. Ein kleiner Theil reducirt sich, der grössere legt sich in ziemlich grossen, deutlichen Krystallen unter dem metallischen Ringe von Arsen an. Gewöhnlich bleibt an der Stelle der Glasröhre, wo das Stück auflag, ein trüber Fleck zurück; mag dieser nun durch beständige Unreinheit der arsenigen Säure des Handels, oder durch Angriff des Glases entstehen.

§. 82.

Die Dämpfe der arsenigen Säure, wenn sie so aus der Röhre austreten, sind völlig geruchlos. Aber so wie man die geringste organische oder kohlige Substanz mit dazu bringt, so bemerkt man sogleich den

Geruch nach Knoblauch. Daher kommt er am deutlichsten auf der Kohle vor dem Löthrohre zum Vorschein.

§. 83.

In einer Glasröhre mit Kohle erhitzt, wird die arsenige Säure zu metallischem Arsen reducirt. Wenn die arsenige Säure in Substanz im Darmkanale oder in der ausgebrochenen Materie zu entdecken ist, so lässt sich mit derselben unmittelbar der Reductionsversuch anstellen. Hierbei hat man Folgendes zu beobachten. Man bringt die gesammelte Säure in eine 1 bis 2 Linien weite Glasröhre, die man, wenn die Menge des Giftes sehr klein ist, am zugeblasenen Ende $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll lang dünner (etwa bis zu $\frac{1}{2}$ Linie Weite) ausziehen kann. Auf die Säure schüttet man etwa das 6 bis 8fache Volumen von Holzkohlenpulver, welches um alle Feuchtigkeit zu verjagen, vorher im bedeckten Platinlöffel gut durchgeglüht worden ist, und kehrt mit einer trocknen Feder die über der Schicht von Kohlenpulver an der innern Wand der Röhre hängen gebliebene Kohle so vollkommen als möglich ab. Man erwärmt nun das untere Stück der Glasröhre, ohne jedoch anfangs das Kohlenpulver oder die arsenige Säure in die Flamme kommen zu lassen, um auch hier alle Feuchtigkeit fortzutreiben, und rückt mit der Röhre nach dem zugeschmolzenen Ende hin langsam in die Weingeistflamme, so dass zuerst die obere Parthie der Kohle zum Glühen kommt, bis endlich auch die arsenige Säure erhitzt wird, welche, sich dadurch verflüchtigend, mit der heissen Kohle in Berührung kommt, hier den Sauerstoff abgeben

muss, und über dem Kohlenpulver als metallisches Arsen mit den oben angegebenen Kennzeichen sich anlegt. Ob gleich bei dieser Probe Mengen von arseniger Säure, die noch nicht einen halben Milligramm ($0,008 = \frac{1}{125}$ Gran N. M. G.) wiegen, deutlich reducirt werden können, so glaube man ja nicht, gerade diesen Versuch ohne vielfältige Uebung so anstellen zu können, dass er ein unzweideutiges Resultat gäbe! Vor einem solchen Irrthume kann ich nicht dringend genug warnen! — Kann man mehr von dem Gifte sammeln, so darf man, vielleicht von einer Art von Eitelkeit verleitet, sich durchaus nicht mit so kleinen Proben begnügen, welche mehr für das geübte Auge des Chemikers, als für das an diese Beobachtungsweise ungewohnte der Richter sind.

§. 84.

Die arsenige Säure ist in Wasser sehr schwer auflöslich. Kaltes Wasser muss sehr lange darüber aufgehoben werden, vorzüglich wenn das Gefäss ruhig stehen gelassen wird, bis jenes sich vollkommen mit arseniger Säure gesättigt hat; und eben so muss Wasser ziemlich lange Zeit damit gekocht werden, wenn es so viel von arseniger Säure aufnehmen soll, dass ein Theil beim Erkalten auskrystallisirt. Bei einem Versuche blieben nach ziemlich langem Kochen, als die Auflösung bei einer Temperatur von 19° C. und einem Luftdrucke von 28' vier Stunden lang sich selbst überlassen worden war, 5,0982 pCt. in Auflösung zurück. Gewöhnlich giebt man an, dass die arsenige Säure 15 kochenden und 80 Theile kalten Wassers zur voll-

ständigen Auflösung nöthig habe. Für die Praxis kann man aus diesen und andern eben so abweichenden Versuchen die Regel ziehen, dass man die Substanz, welche des Gehaltes an arseniger Säure verdächtig ist, lange genug, etwa eine halbe Stunde lang, ohne Unterbrechung mit reinem Wasser koche, und diese Kochung noch ein zweites Mal wiederhole, ja ein drittes Mal, wenn bei der zweiten noch eine beträchtliche Menge Säure aufgenommen worden war.

Die Auflösung ist bei reiner arseniger Säure farblos.

§. 85.

Die Auflösung wird, so wie man etwas Schwefelwasserstoff-Wasser, oder Gas, hinzubringt, auf der Stelle gelb gefärbt, ohne gefällt zu werden; die Fällung von dunkelgelbem Schwefelarsen erfolgt jedoch im Augenblicke eines geringen Zusatzes einer Säure (Salzsäure). Der Niederschlag ist in allen Alkalien, vorzüglich den ätzenden, leicht auflöslich und unterscheidet sich dadurch vom Schwefel-Cadmium, mit welchem es am leichtesten zu verwechseln wäre; und vom Schwefelantimon, für welches dasselbe aber nur von Anfängern gehalten werden könnte. Die arsenige Säure braucht man übrigens nicht in aufgelöster Form mit dem Schwefelwasserstoff-Wasser oder Gas zusammenzubringen, um sie in gelbes Schwefelarsen umzuwandeln: die nämliche Veränderung tritt auch ein, wenn man das Reagens in beiden Gestalten mit der trocknen Säure zusammenbringt.

§. 86.

Mit Silbersolution versetzt, bleibt sie hell und klar; Aetzammoniak erzeugt aber einen eigelben, häufigen Niederschlag. Vergl. oben!

§. 87.

Eben so bleibt die Säure hell und klar bei Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd; wird aber Aetzammoniak eben so vorsichtig, wie bei der Silbersolution, zugesetzt, so entsteht statt des blaugrünen, und bei mehr Ammoniak blauen Niederschlages, wie er bei einer Kupferoxydauflösung erscheint, ein gelblichgrüner Niederschlag. Sollte man so viel Ammoniak hinzugesetzt haben, dass die Flüssigkeit mit lasurblauer Farbe erscheint, so kann man davon eine kleine Portion zu einer andern Probe der Flüssigkeit hinzusetzen. — Andere Proben, wie z. B. das rothe mangansaurer Kali, die Jodstärke und alle übrigen 8 bis 10 Mittel oder Methoden, welche Remer theils weitläufig, theils oberflächlich ohne weitere Kritik zusammengetragen hat, sind unnöthig oder trügerisch. Selbst das salpetersaure Silber wird durch Phosphorsäure ganz auf gleiche Weise gefällt, wie durch arsenige Säure, und wo käme eine thierische Flüssigkeit ohne Phosphorsäure vor? Ueberdem wird ja das salpetersaure Silber durch Chlorverbindungen stark gefällt, und man muss die Flüssigkeit mit Salpetersäure etwas ansäuern, wodurch theils das arsenigsaurer Silberoxyd aufgelöst erhalten, theils auch das Chlorsilber schneller zum Niederfallen vermocht wird. Die klar abgegossene Flüssigkeit wird dann auf die angegebene Weise mit Aetzammoniak versetzt. — Der Kupferniederschlag wird aber bei Ge-

genwart mancher organischer Stoffe, entweder gehindert, oder es zeigt sich nur eine Färbung, welche Unkundige und Ungeübte leicht einem Gehalte von arseniger Säure zuschreiben, obgleich kein Atom von dem Gifte zugegen ist.

§. 88.

Zeigt demnach Schwefelwasserstoff arsenige Säure in einer Flüssigkeit, welche thierische Stoffe enthält, durch einen gelben in Aetzammoniak löslichen Niederschlag an, so ist es das Zweckmässigste, diesen Niederschlag zu sammeln und weiter zu untersuchen, wie beim Schwefelarsen gleich angegeben werden soll.

§. 89.

Die arsenige Säure charakterisirt sich also (für die gerichtliche Chemie) durch folgende Eigenschaften: Sie ist im festen Zustande milchweiss, von Glasglanze, hat unvollkommen muschlichen Bruch, lässt sich unverändert sublimiren, wobei sie octaëdrische Krystallform annimmt; in Berührung mit Kohle reducirt sie sich zu metallischem Arsen; löst sich sehr schwer in Wasser auf, und die Auflösung wird, so wie die feste Säure, gelb durch Schwefelwasserstoff gefärbt und resp. gefällt; die Auflösung wird ferner durch Silberlösung eigelb, durch schwefelsaures Kupfer gelbgrün gefällt.

§. 90.

Nachdem die allgemeinen Kennzeichen der arsenigen Säure gegeben worden sind, muss ich noch einige Regeln anführen, die man bei Vergiftungen mit diesem Stoffe berücksichtigen muss.

Findet sich die arsenige Säure im Darmkanale, oder im Ausgebrochenen nicht in Stückchen, ist sie so fein pulverisirt, dass sie sich nicht gut sammeln lässt, oder ist sie in aufgelöster Form gegeben worden, so muss man sie im ersten Falle durch irgend ein Mittel vollständig aufzulösen, in beiden Fällen aber vollständig auszuziehen suchen. Man muss zu diesem Zwecke zuerst das Ausgebrochene, und die Contenta des Magens und Zwölffingerdarmes, beides von einander abgesondert, mit Wasser eine Stunde lang in beständigem Kochen erhalten, dann coliren und die Flüssigkeit durch Ruhe und andere schon angeführte Mittel sich klären lassen. Darauf spühlt man das zur Untersuchung aufgehobene Stück des Darmcanales mit heissem Wasser einige Mal ab, schneidet jenes in Stücken und kocht es erst mit Wasser, darauf mit einer sehr schwachen Aetzkaliauflösung zwei oder drei Mal aus; man vereinigt diese alkalischen Abkochungen, dampft sie bis auf die Hälfte ab, und setzt während des Kochens kleine Portionen Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit eben anfängt sauer zu reagiren; hierbei werden einige thierische Stoffe, wie Eiweissstoff, Fett, Schleim u. a. m. ausgeschieden und auf schickliche Weise getrennt. Die klare Flüssigkeit vereinigt man mit dem Wasser, welches man zum Ausspülen des Magens und Duodenums benutzt hatte, und mit den wässerigen Auszügen der Contenta dieser Organe; alle diese Flüssigkeiten sind durch starkes Verdunsten auf ein kleineres Volumen (etwa ein Viertel) zurückgebracht worden; man kann dieselben zuletzt noch eine halbe Stunde ins vollständige Kochen kommen lassen, und wohl auch noch mit Salzsäure schwach ansäuern.

Durch diese Flüssigkeiten leitet man nun einen Strom Schwefelwasserstoffgas längere oder kürzere Zeit, je nach der Menge des Arsens, bis die Flüssigkeit stark nach dem Gase riecht, und lässt den Cylinder, leicht bedeckt, ruhig 24 Stunden lang stehen; riecht die Flüssigkeit jetzt, oder auch eher, nicht mehr nach Schwefelwasserstoff, so leitet man von Neuem einen Strom davon hindurch, bis endlich die Flüssigkeit auch nach 24 Stunden noch bedeutend darnach riecht; dann bringt man dieselbe zum Kochen und entfernt dadurch allen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff, wodurch etwas Schwefelarsen in der Flüssigkeit zurückgehalten werden konnte; den Niederschlag lässt man sich absetzen, und bringt ihn, nach Entfernung der klaren Flüssigkeit, auf ein angemessenes Filter.

Wenn die Flüssigkeit sich nur gelb färbt und auch bei schwacher Ansäuerung mit Salzsäure und längerem Stehen keinen Niederschlag giebt, so verdampft man dieselbe bei nicht zu starkem Feuer, ohne umzurühren; das Schwefelarsen legt sich bei dieser Operation hinlänglich fest an die Wände der Schaaale, und kann, nachdem aller überflüssiger Schwefelwasserstoff verjagt und die Flüssigkeit nach den Umständen etwa über die Hälfte, oder noch weiter verdunstet ist, gesammelt werden, indem man nach Abgiessen der Flüssigkeit entweder den gelben Ueberzug in Aetzammoniak auflöst, die Flüssigkeit vom Unauflöslichen abgiesst und sie auf einem Uhrglase nach und nach verdunstet, oder die Schaaale in ganz gelinder Wärme (nicht über 20° C.) trocknet, und das Schwefelarsen mittelst einer

Feder, oder eines elfenbeinernen Spatels, zusammenkehrt, oder kratzt.

Das Ausgebrochene wird am allerbestimmtesten Arsen enthalten, und deshalb ist auf dasselbe, wo es hat habhaft werden können, besondere Rücksicht zu nehmen. Es wird ganz auf dieselbe Weise behandelt: erst mit reinem Wasser ein paar Mal gekocht, dann wohl auch mit schwacher Aetzkaliauflösung; und mit den erhaltenen Flüssigkeiten verfährt man wie mit den aus dem Darmkanale und dessen Inhalte erhaltenen Flüssigkeiten.

§. 91.

Das dunkelgelbe Schwefelarsen, der arsenigen Säure proportional — im gewöhnlichen Leben und im Handel Rauschgelb, Auripigment, Operment, gelber Arsenik genannt — kommt unter den Arsenpräparaten am allerseltensten als Vergiftungsmittel vor; und noch viel seltener das rothe Schwefelarsen — Realgar, Sandarach, Rubin Schwefel im Handel und gewöhnlichen Leben genannt — welches in seinem natürlichen Vorkommen, nach Orfila, nicht einmal giftig wirken soll, eine Behauptung, die, nach einem mir bekannten Falle, nicht ihre volle Richtigkeit hat. Das erstere hier aufgeführte Schwefelarsen hat eine der des Schwefels ähnliche, jedoch mehr ins Röthliche spielende Farbe; das käufliche Rauschgelb zeigt oft orange gefärbte Adern und Schuppen; es hat Wachsglanz, unebenen Bruch, giebt helleres, beinahe citronengelbes Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend dunkler wird, und kommt bei mässiger Erwärmung in Fluss,

sublimirt zugleich in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre, und legt sich fast unmittelbar ausser der Weingeistflamme in einem breiten Bunde an, welches von unten nach oben durch unmerkliche Nüancirung aus einem dunkeln Gelb (ins Bräunliche spielend) in ein helleres (Citronen-) Gelb verlaufend gefärbt ist. In einer offenen Glasröhre von 5 bis 6 Zoll, etwa in der Mitte eingelegt und in die Weingeistflamme gebracht, verflüchtigt sich das Schwefelarsen gleichfalls, aber zuerst tritt auf beiden Seiten ein weisses krystallisches Sublimat aus, welches durch das später kommende Schwefelarsen wieder verdeckt wird; wenn man nun dieses Sublimat auf einer Seite nach einem Ende hin bei ganz gelinder Wärme immer forttreibt, dass es beinahe nur noch einen Zoll vom Ende entfernt ist, so entweicht ein weisser Dampf, und auf der Stelle, wo das Schwefelarsen zuerst gelegen, setzen sich ausgezeichnete Krystalle von arseniger Säure an. Stückchen von Schwefelarsen, welche etwa 0,0005 Gramm wiegen, in die Mitte einer 5 bis 6 Zoll langen und 1 Linie weiten Glasröhre gebracht, geben noch schneller, und doch noch deutlich genug, arsenige Säure, in krystallinischer Form, und erst bei 0,0001 Gr. des Schwefelarsens wird die letztere nicht mehr erkennbar; man bemerkt dann auf jeder Seite der Flamme in der Röhre einen weisslichen duftigen Ring.

§. 92.

Auf der Kohle bemerkt man beim Erhitzen erst den Schwefel, dann den Arsengeruch, und starke weisse Nebel.

§. 93.

Es soll, nach Berzelius, das durch Fällung der arsenigen Säure mittelst Schwefelwasserstoff gebildete Schwefelarsen in heissem Wasser mit gelber Farbe auflöslich seyn, nicht aber in solchen, welches freien Schwefelwasserstoff enthält (Gmelins Handbuch der theoretischen Chemie, I. 2. p. 925). Da dieser Punkt von Wichtigkeit für vorliegenden Zweck ist, indem man zum Auswaschen des auf angegebene Weise erhaltenen Schwefelarsens kein reines heisses Wasser anwenden dürfte, so stellte ich hierüber die nöthigen Versuche an. Das gehörig ausgewaschene und durch Aussetzen an die Luft getrocknete Schwefelarsen ward mit sehr viel reinem Wasser eine Stunde lang in beständigem Kochen erhalten, und die gelblichtrübe Flüssigkeit durch ein Filter, welches mit dem Trichter so warm gemacht worden, als es ohne zu verbrennen möglich war, um eine zu frühe oder zu starke Abkühlung der Flüssigkeit zu vermeiden, filtrirt. Was durchgegangen war, konnte durchaus von reinem Wasser nicht unterschieden werden. Hingegen löst sich schon ausgeschieden Schwefelarsen in Schwefelwasserstoffwasser auf, und ertheilt der Flüssigkeit eine gelbe Farbe, und ein Tropfen arsenige Säure mit einem grossen Ueberschusse von jenem Reagens versetzt, giebt eine ganz klare, aber gelbgefärbte Auflösung, welche sowohl durch Abdampfen, als durch hinzugesetzte Salzsäure zersetzt und völlig entfärbt wird, unter Ausscheidung von Schwefelarsen. Da ich nun auch in Berzelius Lehrbuche der Chemie, II. 1. (1826), S. 42 und 50 ff. nichts von einer Auflöslichkeit des Schwefelarsens in kochendem Wasser finde, so muss

ich jene Angabe Gmelin's für nicht vollkommen richtig halten.

§. 94.

Concentrirte Salpetersäure erzeugt sehr schnell, verdünnte Säure langsamer, arsenige Säure, und es scheidet sich der Schwefel in um so grösserer Menge aus, als die Salpetersäure verdünnter genommen, und in je grösserer Masse das Schwefelarsen auf einmal zur Salpetersäure gebracht wird. Schneller geht aber die vollständige Oxydation durch Salpetersalzsäure vor sich. Da man aber dann gehindert ist, Silbersolution anzuwenden, so gebe ich einem andern Verfahren den Vorzug, insbesondere wenn man sich erst von der Gegenwart des Arsens auf das Bestimmteste überzeugen will, oder wo man nur sehr kleine Mengen der Schwefelverbindung vor sich hat. Hat man nur so viel Masse, dass sie einem Senfkorn gleich ist, so kann man damit zwei entscheidende Proben machen:

Man schüttet in zwei, an einem Ende zugeschmolzene, etwa 4 Zoll lange und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Linien weite Glasröhren, höchstens 2 bis 3 Linien hoch Salpeter, bringt denselben in der Weingeistflamme zum Flusse und wirft von dem durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag zwei ganz kleine Portionen auf den geschmolzenen Salpeter; es entsteht eine kleine Detonation und der Niederschlag verschwindet augenblicklich unter Entwicklung von salpetersauren Dämpfen; so wie die Röhre so weit abgekühlt ist, dass man sie bequem anfassen kann, bringt man so viel destillirtes Wasser in die Röhre, dass es etwa das 6malige Volumen beträgt, und erhitzt sie wieder vorsichtig über der

Weingeistlampe, um die Auflösung des Salzes leichter Statt finden zu lassen; in die eine Röhre lässt man sodann 2 oder 3mal das ablaufen, was an einem in Silbersolution getauchten Glasstäbchen hängen geblieben ist. Da gewöhnlich die Silbersolution einen kleinen Ueberschuss an Säure hat, so braucht man das vielleicht entstandene kohlensaure Kali nicht erst mit Salpetersäure in salpetersaures Kali umzuwandeln. Es wird in den meisten Fällen kein Niederschlag entstehen, aber auf Zusatz von Aetzammoniak, das man auf dieselbe Weise, wie die Silbersolution, hinzufügt, wird sich eine licht röthlichbraune Wolke erzeugen, welches arsensaures und arsenigsaures Silberoxyd ist. In die andere Röhre bringt man ganz auf gleiche Weise schwefelsaures Kupfer, und entsteht hier auch kein Niederschlag, Aetzammoniak; es bilden sich dann gewöhnlich drei Lagen, die oberste ist hell und klar und von lasurblauer Farbe; die zweite ist von oben nach unten blau, grünlich, gelbgrün, und in der untern Lage schwebt ein sehr feiner Niederschlag von bläulichweisser Farbe. Das Scheel'sche Grün — das arsenigsaure Kupferoxyd — bildet sich in ausgezeichnetem Grade und kann durchaus nicht verkannt werden. Es erzeugt sich also bei der beschriebenen Behandlung des Schwefelarsens (ausser Schwefelsäure) arsenige Säure und Arsensäure zu gleicher Zeit.

Diese Methode ist so bestimmt und bei gehöriger Geduld so leicht und unfehlbar, dass Schwefelarsen, was nicht ganz ein halbes Milligramm ($= 0,0008 = \frac{1}{125}$ Gran Nürn. Medic. Gewicht) wiegt, und was keinen grössern Umfang hat, als eine ganz kleine Strickperle, zur Ausführung derselben hinreicht. Ich rathe jedoch

gehörige Uebung nicht zu vernachlässigen, und mit einer oder zwei gelungenen Proben nicht zufrieden zu seyn. Je kleiner die Versuche werden, je mehr man die Loupe zu Hülfe nehmen muss, um die Resultate derselben zu beobachten, um so mehr muss man geübt seyn, und nach einem gewissen Mechanismus arbeiten, weil man hier nicht so leicht beurtheilen kann, an welchem kleinen übersehenen Umstande das Gelingen des Versuches scheitert, und vorzüglich weil man in den Fall kommen kann, dass man den Versuch zu wiederholen durch das fehlende Material gehindert ist.

In den Alkalien, vorzüglich den ätzenden, ist das Schwefelarsen auflöslich, noch leichter in den Schwefelverbindungen derselben. Daher darf man das Arsen durch Schwefelwasserstoff nicht aus einer alkalischen Auflösung zu fällen suchen, sondern jedes Mal, da man die vollkommene Neutralität nicht so leicht treffen kann, aus einer schwach sauern Flüssigkeit. — Das rothe Schwefelarsen wird durch die Alkalien in braunes, ungelöstes, und in dunkelgelbes, aufgelöstes Schwefelarsen zerlegt.

Das Schwefelarsen wird also erkannt durch gelbe, oder rothe Farbe, Wachsglanz, muschlichen Bruch; in der Hitze ist es vollständig flüchtig, in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre ohne deutliche, oder auffallende Veränderung, in einer offenen Glasröhre zu schwefeliger und arseniger Säure verbrennend, auf der Kohle den bekannten Geruch nach Schwefel und Arsen von sich gebend; durch Salpetersäure, Salpetersalzsäure und schmelzenden Salpeter wird es oxydirt, und in Schwefelsäure und die Säuren des Arsens übergeführt. In den Alkalien ist das Schwefelarsen auf-

löslich, das gelbe ohne Veränderung, das rothe zerfällt dabei in gelbes und braunes.

Ich komme nun auf die Beschreibung des Hauptversuches, welcher vor Gericht als vollständiger Beweis für die Gegenwart des Arsens angesehen wird. Es besteht also darin, diesen Körper in metallischer Gestalt darzustellen. Zu diesem Zwecke benutzt man am allergewöhnlichsten den arsenig- oder arsensäuren Kalk. Ich wiederhole aber nochmals, dass man, wenn sich das Arsen in irgend einer Form in Substanz vorfindet, so langweilig die Arbeit ist, doch nicht vernachlässigen darf, so viel davon, als nur möglich, zusammenzusuchen. Wenn aber das Gift sehr fein pulverisirt, oder, nach Maasgabe der Form, aufgelöst gegeben worden ist, so kann man bei den unlöslichen Formen das Schlemmen versuchen; da dieses aber nur unvollkommen gelingen wird, so versetzt man das Gift nach der resp. Form entweder durch kochendes Wasser, oder durch Oxydation, in Auflösung, worüber schon die nöthigen Vorschriften gegeben worden sind. Hierbei werden die thierischen Stoffe entweder unlöslich gemacht, oder fallen nieder, oder sie verlieren ihre visköse, schleimige Gestalt, wodurch die Niederschläge schwebend erhalten werden. Bei sehr kleinen Mengen von Arsen muss man dann durch diese Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gehen lassen. Das nach 24 Stunden entstandene Schwefelarsen lässt man sich absetzen, nachdem man die Flüssigkeit durch Aufkochen vom überflüssigen Schwefelwasserstoffgas befreiet hat, hebt die klare Flüssigkeit

ab, bringt den Niederschlag auf ein passendes Filter, und wäscht ihn hinlänglich aus. Man kann jetzt, wenn man es nöthig findet, das Gewicht desselben bestimmen; es ist jedoch in diesem Falle vorher zwischen zwei Tassen wohl zu trocknen. Die besondere Bestimmung dieses Schwefelarsens ist aber: er soll zur Reduction des Arsens dienen, und zur Erreichung dieses Zweckes hat man mehrere Methoden vorgeschlagen.

Nach Roloff soll man den erhaltenen Niederschlag mit $1\frac{1}{2}$ kohlen saurem Kali und $\frac{1}{2}$ Kohlenpulver mischen, das Gemenge in eine Barometerröhre bringen und im Sandbade sublimiren. Diese Methode ist nicht bestimmt genug, sie gelingt nicht jedes Mal, und dann ist der Fehler schwierig zu verbessern. In vorliegenden Fällen muss aber die Methode, welche angenommen wird, so bestimmt seyn, so selten mislingen, dass nur grobe Fehler oder Ungeschick des Experimentators ein Unglück herbeiführen können. Auch Christison, welcher übrigens die Methode, das Arsen in gerichtlichen Fällen auszuschneiden, sehr verbessert hat, befolgt diesen Weg: er rathet an, das Schwefelarsen mit schwarzem Fluss zu mischen, in eine $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Zoll weite, an einem Ende zugeschmolzene Röhre von Glas einzubringen, und über einer Spirituslampe mit rundem Dochte zu erhitzen.

Berzelius hat zur Reduction sehr kleiner Mengen Schwefelarsens folgende Anleitung gegeben. Man soll über der in eine Glasröhre eingelegten Schwefelverbindung die Glasröhre etwas zuziehen, in dieser Verengung ein Stückchen Klavierdraht einlegen, denselben zum Glühen bringen, und in diesem Augen-

blicke das Schwefelarsen darüber weg treiben. Zu dieser Methode ist aber Geschicklichkeit und Geduld nöthig und mislingt demungeachtet viel zu häufig, als dass sie allgemein und unbedingt empfohlen werden könnte.

Ich halte es für das zweckmässigste und unter allen Umständen anwendbarste Verfahren, das Schwefelarsen zu oxydiren und die entstandene Säure des Arsens an Kalk zu binden; aus dem ohne Schwierigkeit zu sammelnden Kalksalze lässt sich die Säure sehr leicht reduciren. Bei der Oxydation des Schwefelarsens sind einige Punkte zu berücksichtigen.

Mengen, die bis zu 0,1 bis 0,2 Gramm gehen, lassen sich sehr bequem noch auf die oben beschriebene Weise mittelst Salpeter oxydiren; aber bei grösseren Parthieen kommt man leichter zum Ziele, wenn man die ganze erhaltene Masse des Schwefelarsens in einer grossen Digerirflasche mit Salpetersalzsäure, die man aus gleichen Raumtheilen der beiden reinen Säuren zusammengesetzt hat, in der Wärme behandelt. Regiert man das Feuer gut, so, dass das Pulver nicht zusammenbäckt, so wird zum wenigsten das Arsen sehr bald vollständig in Säure verwandelt seyn, und nur Schwefel noch, in grauen Flocken in der Flüssigkeit herum schwimmend, übrig bleiben, wenn man den Process nicht noch bis zur vollständigen Oxydation dieses Schwefels fortführen will. Hat man aber das Versehen begangen, das Feuer ein wenig zu hoch getrieben zu haben, so, dass die zu oxydirende Masse sich in eine Kugel verwandelt hat, so giesse man die Flüssigkeit ab, nehme die Kugel aus dem Glase, und, ist

sie nicht grösser, als eine Erbse, so kann man den kürzeren Weg der Oxydation mittelst Salpeter einschlagen. Hierbei ist noch zu merken, dass man die Masse zwischen weissem Schreibpapier zerdrückt, und in ganz kleinen Parthieen in die Röhre auf den schmelzenden Salpeter fallen lässt. Nach dem Erkalten wird die Salzmasse mit heissem Wasser aufgeweicht, und die Lauge der erstern sauern Flüssigkeit hinzugefügt. Nachdem man diese entweder durch vorsichtiges Einkochen, oder mittelst kohlen-sauren Natrons, das man in ganz kleinen Portionen während des Kochens hinzusetzt, von dem allzugrossen Uebermaasse von Säure befreit hat, versetzt man sie, während sie noch heiss ist, mit so viel Kalkwasser, welches ebenfalls kochend angewandt werden kann, bis die Flüssigkeit anfängt, alkalisch zu reagiren. Diese Fällung wird unmittelbar in der Digerirflasche vorgenommen. Nach dem vollständigen Erkalten wird der Niederschlag auf ein feines Filter gebracht, und einige Mal mit lauwarmem reinem Wasser ausgewaschen. Hat man hinlängliche Zeit zur Untersuchung, so nimmt man das Filter dann aus dem Trichter, legt es auf Löschpapier und lässt es lufttrocken werden, worauf man dasselbe noch zwischen zwei Tassen bei nicht zu starker Wärme vollends von aller Feuchtigkeit befreit. Will man sich nicht so viel Zeit nehmen, so trocknet man das Filter unmittelbar zwischen den Tassen, oder nimmt den Niederschlag, wenn alle Flüssigkeit abgelaufen ist, vom Filter ab (was freilich nicht vollkommen gelingt, und viel weniger vollständig sich thun lässt, als wenn das Filter sammt dem Niederschlage ganz trocken ist) und trocknet ihn auf einem Uhrglase, zuletzt bei etwas

starkem Feuer. In jedem Falle kann man ihn in einer weiten reinen Glasröhre gelind glühen.

Bei grossen Mengen von arseniger Säure soll man, nach Rose, dieselbe, statt sie, wie angegeben, in Schwefelarsen zu verwandeln, unmittelbar mit Kalkwasser fällen: man erhält dann ausser arsenig- und wohl auch arsensaurem Kalk auch Verbindungen des Kalkes mit organischen Stoffen, oder mit organischen Säuren, die sich bei Einwirkung der Salpetersäure auf vegetabilische und animalische Substanzen bilden. Diese letztern sind von nicht geringem Nachtheil; denn es bildet sich bei nachheriger Erhitzung empyreumatisches Oel, wodurch leicht das reducirte Arsen, vorzüglich wenn es nur in geringer Menge zum Vorschein kommt, also feinpulverig sich anlegt, fortgeführt wird. Nun wird es etwa mit einem gleichen Volumen frisch ausgeglüheten Kohlenpulvers noch warm genau, aber so schnell als möglich zusammengerieben und in eine angemessene, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre geschüttet. Die Röhre sei angemessen, das heisst, sie sei so weit, dass das erhaltene Gemenge höchstens einen Zoll hoch das zugeschmolzene Ende ausfüllt. Was von dem Pulver in der Länge der Röhre hängen geblieben ist, kehrt man sorgfältig mit einer trocknen Feder ab, so, dass die innere Fläche vollkommen rein erscheint. Die so gefüllte Glasröhre bringt man erst in gelinde Wärme, um alle Feuchtigkeit, vorzüglich unmittelbar über der eingelegten Masse, zu entfernen. Dann erhitzt man die Masse von oben nach unten, indem man die Röhre schräg in die hellodernde Flamme der Weingeistlampe hält. Sollte durch noch entweichendes Wasser etwas von dem Pul-

ver aufgeworfen werden, so lässt man wieder etwas abkühlen, und reinigt die Röhre durch sanftes Aufstossen auf eine feste Unterlage, oder nöthigenfalls mittelst der Feder. Doch scheint die Kohle auch durch plötzlich entweichendes Arsen aufgeworfen zu werden; darum darf man auch niemals schnelles Feuer geben; denn wovon sie auch verursacht werden mag, in diesem Falle tritt die Verunreinigung der innern Fläche der Röhre beinahe jederzeit ein, und macht die Metallisation des Arsens undeutlich. Ich bitte übrigens hier noch zu berücksichtigen, was ich §. 79. über das regulinische Arsen angeführt habe.

§. 95.

Arsenigsaure Salze werden ganz auf gleiche Weise, wie die reine arsenige Säure entdeckt, nur braucht man meistens das Aetzammoniak nicht hinzuzufügen; um den Niederschlag zum Vorschein kommen zu lassen, und um die Fällung mit Schwefelwasserstoff zu bewirken, darf man noch weniger die Ansäuerung mit Salzsäure vergessen; indem ohne diese hier nicht einmal die gelbe Färbung erscheint.

§. 96.

Die Arsensäure und ihre Salze sind mit denselben Reagentien und auf dieselbe Weise aufzusuchen. Das schwefelsaure Kupfer giebt einen lichtblauen, die Silbersolution einen chokolatfarbenen Niederschlag. Ueber das Verhalten des Schwefelwasserstoffgases zu diesem Körper ist man noch nicht einig. Berzelius, dem man ja so gern nachspricht, oft ohne gehörig zu prüfen, und an dessen Aussprüchen zweifeln, Manchen

anmaasend erscheint, sagt (Lehrb. II. 1. §. 43.), ein mit der Arsensäure proportionales Schwefelarsen werde erhalten durch Fällung einer etwas concentrirten Auflösung von Arsensäure mit Schwefelwasserstoffgas, oder durch Zersetzung einer concentrirten Auflösung von arsensaurem Kali mittelst dieses Gases, und durch Fällung des dabei gebildeten Schwefelsalzes mit Chlorwasserstoffsäure. Aber ebendasselbst, S. 52. heisst es: Bei einer Vergiftung mit Arsensäure reagirt das Schwefelwasserstoff nur schwierig und unvollständig. Man soll dann die Flüssigkeit mit „wasserstoffgeschwefelten Schwefelammonium“ übersättigen, eine Stunde lang gelinde erwärmen, und dann mit Salzsäure fällen. Pfaff bestätigt diesen letztern Ausspruch (Analyt. Chem. II. S. 424.): „hat man Schwefelwasserstoff so lange durchstreichen lassen, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, so zeigt die rückständige Auflösung noch die Reactionen der arsenigen Säure.“ Die erforderlichen Versuche, die ich hierüber anstellte, beweisen, dass Arsensäure, auf das sorgsamste dargestellt, zwar nicht eben so leicht, wie die arsenige Säure, aber eben so vollständig durch Schwefelwasserstoff gefällt werde: ich verdünnte die Flüssigkeit gehörig, um das Schwefelwasserstoffgas leichter zurückzubalten, und also länger einwirken zu lassen, und setzte jedes Mal etwas Salzsäure zu; die Arsensäure war nach ihrer Menge nach ein bis zwei Mal 24 Stunden völlig in Schwefelarsen umgewandelt. Nur ist es hier nothwendig, dass nach dieser Zeit noch ein bedeutender Ueberschuss an Schwefelwasserstoffgas zugegen sey. Die Flüssigkeit lässt beim Aufkochen noch eine kleine Menge Schwefelarsen fallen.

Daher ist die Furcht Dulk's (Comm. z. preuss. Pharm. I., S. 110.) vor der Anwendung der Chlorine zur Entfärbung der thierischen Flüssigkeiten, weil dieselbe die arsenige Säure in Arsensäure verwandele, ganz grundlos. Man Sorge nur dafür, die Chlorine vor der Anwendung des Schwefelwasserstoffgases zu entfernen, oder zu binden, wenn man nicht will, dass eine entsprechende Menge des Gases zur Bildung von Salzsäure, und nicht zur Bildung von Schwefelarsen aufgehen soll.

§. 97.

Quecksilber.

Man hält nach dem Arsen das Quecksilberchlorid (Doppelchlorquecksilber, im gemeinen Leben ätzenden Sublimat genannt) für das am schnellsten und am heftigsten wirkende Mineralgift. Ob es aber gleich vielleicht derjenige Körper ist, welcher sich in vorkommenden Vergiftungsfällen am allerschwierigsten entdecken lässt, so ist es doch bis jetzt in Vergleich mit dem Arsen äusserst selten der Gegenstand von Untersuchungen in dieser Hinsicht geworden. Das äusserst seltene Vorkommen dieses Körpers als Vergiftungsmittel mag der Grund davon seyn. Mir zum wenigsten ist kein Fall eines Veneficii dolosi durch Quecksilberchlorid bekannt; nur einen Fall eines beabsichtigten Selbstmordes durch dieses Mittel habe ich auffinden können; dahingegen waren die meisten Vergiftungen durch Unvorsichtigkeit und Verwechslung mit andern Dingen, und besonders bei falscher Anwendung desselben als Arzneimittel durch Empiriker und Marktschreier vorgefallen. Da man nun allen Queck-

silberverbindungen*) ähnliche, nur schwächere giftige Wirkungen zuschreibt, und das Oxyd und diesem proportionale Verbindungen mit ihren Salzen in Berührung mit organischen Substanzen auf Oxydul und die proportionalen Verbindungen reducirt werden, so will ich dieselben zuerst im Allgemeinen betrachten, obgleich nur das Chlorid und Oxyd meinem angenommenen Plane gemäss berücksichtigt werden sollten.

§. 98.

Das Quecksilber verbindet sich in zwei Portionen mit dem Sauerstoff und den übrigen dem Sauerstoffe analogen einfachen Körpern, dem Chlor, Brom, Jod, (Fluor). Die letztern Verbindungen müssen in trockner Gestalt als binäre, sauerstoffleere angesehen werden; in aufgelöster Form kann man jedoch annehmen, entweder dass sie unverändert in das Wasser übergegangen sind, oder dass durch Zersetzung des Wassers eine Sauerstoffbase und eine Wasserstoffsäure sich gebildet habe. Welche Annahme die richtigere sei, ist an diesem Orte am allerwenigsten auszumachen; für die Praxis ist es schon hinlänglich zu bemerken, dass die Chlor-, Brom-, Jod- (Fluor-) Verbindungen im Allgemeinen sich eben so gegen die Reagentien verhalten, wie Auflösungen von Oxydul oder Oxyd in einer Sauerstoffsäure.

Die charakteristischen Kennzeichen der Quecksilberverbindungen sind folgende:

*) Eine Selbstvergiftung durch Calomel in Joh. Bern's Visa reperta etc. Wien 1827. 374. Bernat erfährt bloß mündlich, dass theils im Mageninhalt, theils bereits eingedrogen in den Häuten eine beträchtliche Menge Cal. entdeckt, und davon in der Wohnung des Verbliebenen ein grosser Vorrath gefunden worden sei.

Oxydul, **Oxyd,**
und diesem analoge Verbindungen mit Chlor, Brom,
Jod (Fluor).

Sie verändern sich bei langsam wirkender Erhitzung auf die Weise, dass zuerst ein Theil des Sauerstoffs, Chlors, Broms, Jods, (Fluors) auf die andere Hälfte der noch unveränderten Verbindung übertragen wird, wodurch also metallisches Quecksilber zum Vorschein kommt; jene Verbindung aber verhält sich, wie unter „Oxyd“ angegeben ist.

Sie zerlegen sich entweder in die Bestandtheile, wie diess der Fall ist bei der Sauerstoffverbindung, und deren Salzen: das Oxyd zerfällt in Sauerstoff und Metall, die Salze zerfallen von Seiten der Base eben so, die Säure aber wird nach Maassgabe ihrer Natur entweder aufgelöst, oder bleibt unverändert und verflüchtigt sich bald, bald bleibt sie als Rückstand. Oder jene Verbindung sublimirt unverändert, wie es bei der mit Chlor, Brom, Jod (Fluor) der Fall ist.

Allgemein geben sich sehr leicht und sicher metallisches Quecksilber zu erkennen, wenn man die Verbindung vorher genau mit der dreifachen Menge trocknen kohlensauren Natrons zusammenreibt.

In Auflösung charakterisiren sie sich durch folgende Reactionen. Es erfolgt:

Mit Aetzkali

ein grünlich schwarzer per-
manenter Niederschlag.

ein gelber, bei mehr Kali zie-
gelroth werdender Nieder-
schlag.

Mit Aetzammoniak

bei grosser Verdünnung und
bei Vermeidung eines Ueber-
schusses ein samtschwarzer,
im entgegengesetzten Falle ein
grauer Niederschlag, welcher
letztere, auf einem Filter ge-
sammelt und getrocknet, lau-
fendes Quecksilber giebt.

ein weisser Niederschlag.

Oxydul,

Mit kohlensaurem Natron

einer concentrirten Auflösung
nicht im Ueberschuss zugesetzt,
ein graulich gelber Nieder-
schlag; im Ueberschuss oder
zur verdünnten Auflösung zu-
gesetzt ein braunschwarzer
Niederschlag.

Oxyd,

ein ziegelrother Niederschlag,
bei Ueberschuss etwas dunkler
werdend.

Mit kohlensaurem Ammoniak

einer concentrirten Auflösung
zugesetzt ein grauer biswei-
len auch weisser, in einer
verdünnten ein bräunschar-
zer Niederschlag.

ein weisser Niederschlag.

Mit Blutlaugensalz ein weisser Niederschlag.

Mit Schwefelwasserstoff und Schwefelwasser-
stoffammoniak

noch bei sehr grosser Ver-
dünnung einschwacher Nieder-
schlag von Schwefelquecksil-
ber.

zuerst Reduction zu Oxydul,
und diesem proportionale Ver-
bindungen, dann dieselbe Re-
action wie bei diesen.

Mit Salzsäure und andren Chlorverbindungen

noch bei sehr grosser Ver-
dünnung ein gelblichweisser
Niederschlag von Chloridul
(Calomel).

bei geringer Verdünnung keine
Veränderung.

Mit Zinnchloridul (salzss. Zinnoxidul)

ein schwarzbrauner Nieder-
schlag, welcher metallisches
Quecksilber in feinvertheilter
Gestalt ist;

dieselbe Folge von Verän-
derungen, wie mit Schwefel-
wasserstoff.

Es ist dieses Reagens empfindlicher als Salzsäure, aber
weniger empfindlich als Schwefelwasserstoffammoniak.

Mit Zink und Kupfer

ziemlich allgemeine Ausscheidung des Quecksilbers, welches
dem Kupfer eine silberweisse Farbe ertheilt.

Ich habe keinen Fall einer eigentlichen Vergiftung durch das Oxydul, oder eine diesem proportionale Verbindung auffinden können; die Kenntniss dieser Reihe der Quecksilberverbindungen ist nur in so fern von einigem Interesse, als Orfila behauptet, das Chlorid (Sublimat) werde in Berührung mit organischen Stoffen, insbesondere mit Eiweiss in das Chloridul (Calomel) umgewandelt, und es könne jede Spur des Chlorids in der Flüssigkeit auf solche Weise verschwinden. Wo also eine Vergiftung durch das Chlorid vermuthet wird, da hat man das Chloridul aufzusuchen, und zwar nicht in dem flüssigen Inhalte des Magens, sondern vielmehr in den Häuten dieses Organes, wo es so fest gebunden wird, dass man die Verbindung beinahe für eine wahre chemische ansehen könnte. Orfila hat keine andere Methode zur Entdeckung des Quecksilbers in einem solchen Falle versucht, oder zum wenigsten angegeben, als die zerstörende Destillation der verdächtigen Stoffe; er giebt noch den Rath, dieselbe mit kohlensaurem Kali zu vermischen, und diess besonders bei verdächtigen Flüssigkeiten vor ihrer Verdampfung zu thun, weil er gefunden hat, dass sich der Sublimat mit den Wasserdämpfen verflüchtige. Wenn das Quecksilber so wenig beträgt, dass es auch mit der stärksten Vergrösserung in den Destillationsproducten nicht mehr zu entdecken ist, so soll man die Masse mit Salpetersäure behandeln, wo das Metall in Quecksilberoxydul verwandelt und als solches von der Säure aufgenommen werde. Viel practischer ist hingegen der Rath Buchners, das Destillat mit warmem Alkohol zu behandeln, welcher das empyreumatische Oel mit ziemlicher Leichtigkeit aufnimmt. „Sollte

das Quecksilber in so geringer Menge vorhanden seyn, dass es auch dann noch nicht mit metallischem Glanze, sondern nur als schwarzgraues Pulver zum Vorschein käme; so müsste man das mit Alkohol gereinigte Destillat auf ein Gold- oder Kupferblättchen bringen, wo das Quecksilber besser zusammenfließen und sich amalgamiren würde. Auf diese Weise sei auch die kleinste Quantität Quecksilber zu erkennen.“ (Toxikologie 1827. 551.)

Ich muss bekennen, dass mir diese Methode nicht gefällt; sie scheint zum wenigsten von den andern jetzt üblichen analytischen Methoden ungemein abzustecken, und sie kommt mir neben diesen beinahe vor wie die Grützmannersche oder Crellsche Methode das Fett durch trockne Destillation zu analysiren, neben der Chevreulischen oder Braconnot'schen. Wie umständlich ist es auch, Massen animalischer Stoffe von drei, vier Pfunden zu trocknen und der Destillation zu unterwerfen, und einen guten Theil Weingeist zu verschwenden, um vielleicht — nichts zu finden! Wie höchst beschwerlich ist der ganze Process! wie so unangenehm durch den sich dabei entwickelnden Geruch (obgleich das Letztere für den Chemiker nicht von grossem Belang seyn darf)!

§. 99.

Da der Chemiker, welcher mit einer gerichtlichen Untersuchung beauftragt wird, in manchen Ländern, nach dem ausdrücklichen Willen des Gesetzes, sich vorher nicht einmal mit dem Verlaufe des Processes aus den Acten bekannt machen darf, da er also aus den dem Tode vorausgegangenen Symptomen keinen

Schluss auf die Art des Giftes machen kann, so wird gewiss Jeder in diesem Falle zu allererst auf Arsen seine Untersuchung richten. In den Flüssigkeiten des Magens wird man hier vergebens das Gift suchen; aber eine Beobachtung Orfila's kommt einiger Maassen zu Hülfe; der Theil des Chlors, welcher bei Einwirkung der organischen Stoffe vom Sublimat sich trennt, tritt mit dem Wasserstoff, welcher der organischen Substanz entzogen wird, zu Salzsäure zusammen; diese findet sich frei in den Flüssigkeiten, und wird leicht durch die gehörigen Versuche (S. 6.) nachgewiesen. Salzsäure oder Chlorverbindungen finden sich freilich beständig in den thierischen Flüssigkeiten; man wird jedoch durch gehörige Beachtung der kurz vor dem Tode genossenen Dinge und durch gelegentlich angestellte Versuche mit dem Magensaft gesunder Personen ziemlich bestimmt das Uebermaas der Salzsäure zu erkennen im Stande seyn. Diese freie Salzsäure ist jedoch nur als ein Fingerzeig auf Quecksilberchlorid anzusehen, durchaus nicht für einen Beweis dafür, so dass man, einzig daraus auf Sublimat zu schliessen, durchaus nicht wagen darf. Findet man in den Contentis des Magens nichts Verdächtiges, so nimmt man nun den Magen vor. Um das Arsen, in welchem Zustande es sich befinden mag, völlig auszuziehen, wendet man am besten das Kochen mit Salpetersäure an; glücklich passt dasselbe Verfahren auch hier! Das Quecksilberchloridul, was sich bei seiner Bildung mit der organischen Faser verbindet, wird durch Kochen mit Salpetersäure in das Chlorid verwandelt, indem das zweite mit dem Chlor vorher verbundene Aequivalent des Quecksilbers durch die ange-

wandte Säure in Oxyd verwandelt, und als solches in derselben aufgelöst wird. Zugleich aber verliert die organische Substanz, welche während des Kochens mit der Salpetersäure völlig verändert wird, jede weitere bindende Kraft für die Quecksilberverbindungen. Die Richtigkeit dieses Satzes habe ich durch zwei Versuche, wie ich glaube, völlig ausser Zweifel gesetzt. Ich versetzte eine Auflösung von Eiweissstoff, derjenigen organischen Substanz, welche die grösste Verwandtschaft zum Quecksilberchlorid besitzt, mit einer Auflösung von Sublimat, wusch den erhaltenen Niederschlag so lange aus, bis die durchgehende Flüssigkeit nicht mehr auf Schwefelwasserstoffammoniak und Zinnchlorid wirkte, und kochte denselben sodann mit verdünnter Salpetersäure so lange, bis er ganz und gar gelb geworden war. Die Flüssigkeit zeigte jetzt ganz deutlich den Gehalt an Quecksilber, die rückständigen gelben Flocken aber gaben mit Aetzammoniak und Aetzkali eine vollkommen helle, klare Auflösung, und zeigten auf die Orfila'sche Methode nicht die geringste Spur von Quecksilber. Der andere Versuch bestand darin, dass ich Kälber- oder Schöpss-Gedärme in einer sehr dünnen Auflösung von Quecksilberchlorid in Wasser (300 bis 400 Th.) einige Tage lang liegen liess. Die Flüssigkeit war am Ende dieser Zeit allerdings beträchtlich saurer und gab jetzt viel geringere Niederschläge mit den Reagentien, als eine Portion derselben Flüssigkeit, welche für sich aufgehoben worden war: es wurden zu den Proben so viel als möglich gleiche Mengen von beiden Flüssigkeiten angewandt. Die Gedärme wurden sorgfältig abgewaschen, in Stücke zerschnitten, wobei das Messer

etwas angegriffen wurde, und mit verdünnter Salpetersäure eine halbe Stunde lang gekocht. So wie dieselben eine deutliche gelbe Farbe angenommen hatten, wurde die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand gut und sorgfältig ausgewaschen und auf die Orfila'sche Weise auf Quecksilber untersucht; aber vergebens! das Quecksilber war in die saure Flüssigkeit, mit welcher die Gedärme ausgekocht worden waren, übergegangen.

§. 100.

Zeigt demnach die im Darmkanale enthaltene Flüssigkeit keinen Quecksilbergehalt, so zerschneide man den Magen und das Stück der Gedärme, das zur Untersuchung aufgehoben worden ist, und koche dieselben in Wasser, dem man etwa den zehnten Theil (dem Volumen nach) Salpetersäure zugesetzt hat, eine halbe bis ganze Stunde lang. Wenn sich nach einiger Zeit die Flüssigkeit in der Ruhe geklärt hat, giesst man das Flüssige ab, und wäscht, am besten auf einem Filter, den Rückstand einige Mal mit Wasser aus. Das Auswaschwasser, was man für sich aufgefangen hat, bringt man durch Abrauchen auf ein kleineres Volumen, und kann nun die Flüssigkeit kochend mit kohlenauerm Natron versetzen, wenn man befürchtet, dass beim weiteren Abrauchen etwas Quecksilber als Chlorid mit den Wasserdämpfen verflüchtigt werden könnte. Da man aber bei diesem Neutralisiren leicht eine unbehülfliche Menge von Salz erhalten, und da die Menge von verfliegendem Quecksilber, wenn Orfila's Versuchen auch nicht zu widersprechen ist, auf keinen Fall gross seyn wird, so dürfte wohl das beste seyn,

die saure Flüssigkeit, ohne sie vorher mit einem Alkali zu sättigen, zur Trockne abzurauchen, wobei man jedoch zuletzt ein sehr schwaches Feuer giebt, den Rückstand mit etwa der doppelten Menge kohlensaurer Natrons (oder Kalks) genau zusammenzureiben und nach der Grösse der Masse in einer Röhre oder kleinen Retorte der gehörigen Hitze auszusetzen, wo das Quecksilber sich reduciren und mit den bekannten äusseren Kennzeichen zum Vorschein kommen wird. Die Reduction bleibt immer auch hier der Hauptversuch. Ein Stückchen Sublimat, so gross wie ein kleiner Stecknadelkopf, geht bei dieser Behandlung nicht verloren, und giebt bei der Reduction so viel Quecksilber, dass ein sehr deutlicher Metallspiegel entsteht, und dass das Metall mit einem Messer sich bequem zusammenscharren lässt; man erhält einige Küchelchen.

§. 101.

So bestimmt aber auch das Quecksilber zu entdecken ist, so wenig lässt sich bei sehr kleinen Mengen mit voller Bestimmtheit chemisch nachweisen, dass das Metall als Chlorid zugegen gewesen sei, und in dieser Verbindung die Vergiftung bewirkt habe. Die Salzsäure wird sich allerdings auch in der salpetersauren Abkochung auffinden lassen; aber kann dieselbe nicht aus dem organischen Gewebe herrühren? Und gesetzt, man erhitzte die Salzmasse, die nach Abrauchen der salpetersauren Abkochung zurückbleibt, ohne Zusatz von Natron, und man gewönne ein Sublimat, was sich ganz wie das Quecksilberchlorid verhielte, kann diese Menge nicht erst durch Einwirkung der Salpetersäure, oder durch Zersetzung einer Chlorver-

bindung entstanden seyn? Man sei hier ja vorsichtig, um kein falsches Urtheil zu fällen; das ist hier sehr leicht möglich, da das Quecksilberchlorid, innerlich genommen, nicht so rasch tödtet, als Arsen, und die chemische Untersuchung am öftersten erst 4 bis 6 Tage nach der Vergiftung vorgenommen werden kann, wo das Gift vorzüglich von den organischen Substanzen dann zersetzt und verändert wird, wenn dieselben nicht mehr mit Leben begabt sind, oder unter der Einwirkung der Lebenskräfte stehen. Wird also die Untersuchung mit Leichnamen vorgenommen, welche schon in der Erde gelegen haben, so werden die Beweise für das Chlorid noch unbestimmter und schwankender, und ich glaube, es dürfe aus der bloßen Untersuchung des Leichnams in einem solchen Falle, insbesondere, wenn zwischen der Aufnahme des Giftes und dem erfolgten Tode ein längerer Zeitraum verstrichen ist, nur der Schluss gezogen werden können, es habe sich Quecksilber gefunden. Ob gerade das Chlorid, ist chemisch nicht nachzuweisen, und es müssen dann anatomische und pathologische Beobachtungen zu Hülfe genommen werden.

§. 102.

Das Quecksilberoxyd ist ganz auf gleiche Weise aufzusuchen; es wird sich schon durch seine Farbe verrathen. Kann man durch Schlemmen oder auf andern mechanischen Wegen eine kleine Quantität sammeln, wenn sie auch nicht so viel betrüge als ein Hirsekorn, so kann man damit sogleich einen völlig entscheidenden Reductionsversuch in einer engen Glasröhre anstellen.

§. 103.

Kupfer.

Das metallische Gift, welches recht eigentlich mors in olla genannt werden könnte, ist das Kupferoxyd, in den meisten Fällen in Essigsäure aufgelöst, aber auch mit Wasser und Kohlensäure verbunden auf eine Weise, wie die Magnesia in der Magnesia alba der Apotheken. Wie mit dem Quecksilberchloride, so ist auch mit den Kupferverbindungen keine vorsätzliche Vergiftung vorgefallen; auch hier habe ich nur einen einzigen intendirten Selbstmord auffinden können. Die Unglücksfälle, welche sich durch dieses Gift ereignet haben, sind durch unvorsichtigen Gebrauch von kupfernen Kochgeräthschaften herbeigeführt worden.

§. 104.

Ob das Kupfer gleich zwei Oxydationsgrade hat, so bin ich doch beinahe überhoben, über das Oxydul etwas beizufügen, da dasselbe äusserst grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, und, diesen aus der Luft anziehend, in sehr kurzer Zeit sich in Oxyd umwandelt, abgesehen, dass diese Verbindung ihrer Seltenheit und schwierigen Darstellungsweise wegen vielleicht gar nicht in Anwendung kommen möchte. Es ist das Oxydul in trockner, reiner Gestalt kupferroth, ohne Metallglanz, giebt mit Wasser ein gelbes, beinahe orangefarbenes Hydrat, mit Säuren rothe und farblose Salze, deren Auflösung durch die Alkalien gelbgefällt wird; Ammoniak nimmt, im Ueberschuss zugesetzt, den Niederschlag wieder auf und giebt, bei vollkommner Reinheit von Oxyd, eine farblose Auflö-

sung, welche sich jedoch an der Luft ungemein leicht und rasch blau färbt (durch weitere Oxydation); Blutlaugensalz giebt einen weissen Niederschlag, der sich ungemein rasch rothbraun färbt (ebenfalls durch höhere Oxydation).

§. 105.

Der höchste Oxydationsgrad des Kupfers ist das Kupferoxyd, und dieses muss nebst seinen Salzen uns hier am meisten beschäftigen. In ganz reiner Gestalt ist es entweder eine schwarze, dichte, beinahe rauh anzufühlende Masse (durch Oxydation im Feuer gewonnen), oder ein zartes, weich anzuführendes, braunschwarzes Pulver (durch Niederschlagen erhalten). Auf der Kohle vor dem Löthrohre wird die Flamme sehr deutlich bläulichgrün gefärbt; eine ähnliche Farbe bemerkt man auch, wenn man einen Tiegel mit Kupferoxyd zwischen Kohlen glüht. Vor dem Löthrohre lässt es sich auf der Kohle ziemlich leicht reduciren; mit Borax schmilzt es leicht zu einem grünen Glase zusammen.

§. 106.

In Wasser ist es nicht, aber in Säuren sehr leicht auflöslich und giebt damit grüne oder blaue Auflösungen. Diese zeigen folgendes Verhalten gegen die Reagentien.

§. 107.

Die reinen Alkalien schlagen, in unzureichender Menge zugesetzt, ein basisches Salz nieder mit grüner Farbe; bei vollkommener Neutralisation der

Säure, oder kleinem Ueberschusse des Alkalis, wird der Niederschlag schön blau, und ist Oxydhydrat; dieses ist im Aetzkali unlöslich, im Aetzammoniak aber mit schöner lasurblauer, am künstlichen Lichte röthlichblau erscheinender Farbe auflöslich. Der Niederschlag durch Aetzkali mit der Flüssigkeit gekocht wird braun: das Hydrat wird zersetzt; eben diess findet Statt, wenn man das Oxydsalz mit einer sehr concentrirten Aetzkaliauflösung in einigem Ueberschusse versetzt.

Die kohlen-sauren Alkalien geben einen blau-grünen Niederschlag: kohlen-saures Kupferoxyd; kohlen-saures Kali und Natron im Ueberschusse zugesetzt, entziehen die Kohlensäure und werden dadurch zum Theil doppelt sauer, das Oxyd aber wird rein abgeschieden; es löst sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf; einfach kohlen-saures Kali oder Natron wirken jedoch schwächer, als die doppelt kohlen-sauren Salze, und viel schwächer als das einfach oder doppelt kohlen-saure Ammoniak, welches eine Auflösung von ähnlicher Farbe, wie das Aetzammoniak, giebt.

Eisenblausaures Kali giebt einen rothbraunen aufgequollenen, hydratischen Niederschlag bei Concentration der Flüssigkeiten; bei sehr grosser Verdünnung erscheint zuerst eine braunrothe oder auch rosenrothe Färbung und nur nach einiger Zeit der Niederschlag von eisenblausaurem Kupferoxyd *). Dieses Salz ist übrigens das allerempfindlichste Reagens für Kupfer.

*) Hierbei hat man einen Säureüberschuss durchaus nicht zu fürchten: ein Tropfen einer sehr verdünnten Kupfer-

Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak giebt einen bräunlich oder grünlich-bläulich-schwarzen Niederschlag: Schwefelkupfer. Diese beiden Mittel sind nach dem vorigen die empfindlichsten Reagentien für Kupfer.

Durch Zink und Eisen wird das Kupfer metallisch mit der eigenthümlichen Farbe niedergeschlagen.

§. 108.

Kommt das Kupferoxyd ausser dem Körper für sich oder in Salzen vor, so ist es durchaus nicht schwer, auch nur Spuren seiner Gegenwart bestimmt genug nachzuweisen. So wie aber organische Stoffe als dessen Begleiter auftreten, so scheinen nach den vorhandenen Schriftstellern, die hierauf Rücksicht ge-

oxydauflösung zu etwa einer halben Drachme concentrirter Salzsäure gesetzt, gab mit Blutlaugensalz einen eben so gefärbten Niederschlag, als hätte man den Tropfen in Wasser einfallen lassen. Diess zur Zurechtweisung Monheim's, welcher (Zinkvergiftung §. 47, Note) den Rath giebt: „zur Sättigung von ammoniakalischen Flüssigkeiten, in denen man Spuren von Kupfer vermuthet, und zu dessen Ausmittelung man sich des eisenblausauren Kalis bedienen will, sich nie (besonders bei beabsichtigter etwaiger Uebersättigung) der Salzsäure, statt der Essigsäure zu bedienen, weil diese das Eisen aus dem eisenblausauren Kali mit dem Kupfer zugleich als ein gemischtes, mehr oder weniger ins Violette spielendes dunkelblaues Pulver niederschlägt, wobei das Kupfer leicht übersehen werden könne.“ Entweder muss in solchem Falle das Reagen schlecht, oder die „beabsichtigte Uebersättigung“ gar zu reciblich vorgenommen worden seyn. Auch müsste man statt der erforderlichen paar Tropfen des Reagens ein paar Esslöffel davon zugesetzt haben.

nommen haben; einige Schwierigkeiten überwunden werden zu müssen. Nach den allgemeinen Regeln, die ich über die Anstellung von Versuchen, welche die Gegenwart eines Mineralgiftes entscheidend darthun, gegeben habe, soll man vor allen Dingen den Mineralkörper von den organischen Körpern scheiden, weil diese den Erfolg der Reactionsversuche auf irgend eine Weise abändern. Diess geht hier sehr bequem, bestimmt und allgemein genug. Man verfolge nur den beim Quecksilber angegebenen Weg (S. 112.). Er führt hier eben so bestimmt zum gewünschten Ziele. Wenn die Abwesenheit von Quecksilber erwiesen ist, so kann man hier die salpetersaure Abkochung dreister abrauchen; nur muss man das Verspritzen beim zu starken Kochen der Flüssigkeit verhüten. Den erhaltenen Rückstand kann man hier etwas erhitzen, am besten in einer hinlänglich weiten Glasröhre, wenn man doch bei der Nebenprobe nicht ganz bestimmt über die An- oder Abwesenheit des Quecksilbers geworden wäre. Der Rückstand, welcher aber nach einigem Glühen geblieben ist, wird in kochendem Wasser, das man nöthigen Falls mit etwas Salpetersäure anschärft, aufgelöst, mit welcher Auflösung man die gehörigen Versuche anstellt; Schwefelwasserstoff, eisenblausaures Kali, Aetzammoniak und Zink oder Eisen sind die vorzüglichsten Reagentien, bei sehr kleinen Mengen, bei Spuren von Kupfer lässt man das Aetzammoniak weg, aber von den noch übrigen der genannten Reagentien möchte ich keines zu übergehen rathen. Ein solcher Fall dürfte auch in der gerichtlichen Chemie nicht leicht vorkommen. Wenn Orfila und Lesneur (Hecker's lit. Ann. d. ges. Heilk. 1828.

Sept. p. 43.) behaupten, das schwefelsaure Kupfer zersetze sich ausserordentlich schnell, und lasse sich nur dann nach Verlauf von einigen Monaten noch chemisch darthun, wenn es in grosser Menge vorhanden war: so gilt diess wohl nur, wenn der Accent auf „schwefelsaure“ gelegt wird; das Kupferoxyd dürfte der Theorie nach sich immer noch nachweisen lassen.

§. 109.

Wenn auch hier die Reduction vorgenommen werden soll (was jedoch beim Kupfer ganz unnöthig ist), und die Reduction durch Eisen nicht als hinlänglich angesehen wird, so bringe man das erhaltene Schwefelkupfer auf die Kohle vor das Löthrohr und behandle es zuerst im Oxydationsfeuer, zuletzt stark im Reductionsfeuer. Dieser Versuch gelingt nur bei vielfältiger Uebung. Leichter ist derselbe, wenn man eine hinlängliche Menge Oxyd erlangen kann, oder auch ein Salz.

§. 110.

Man findet in den Büchern über Toxikologie meistens alle Kupferverbindungen aufgeführt, welche entweder technisch oder pharmaceutisch sehr im Gebrauche sind. Es ist jedoch als Vergiftungsmittel nur das kohlen-saure, essigsäure und äusserst selten das schwefelsaure Kupferoxyd vorgekommen. Ein einziger Fall ist mir aus dem Werke Orfila's bekannt, wo das Kupferoxyd mit den Fettsäuren verbunden gewesen zu seyn scheint. Mit welcher Säure das Kupferoxyd im Weine, welcher mit einem messingenen Hahne in Be-

rührung gewesen, verbunden vorkomme, ob mit Essigsäure nach Orfila, oder mit Aepfel- und Weinsäure nach Hermbstädt lasse ich dahin gestellt, obgleich die letztere Meinung allerdings wahrscheinlicher ist. Wenn das Kupfersalz noch nicht mit organischen Stoffen gemengt ist, so lässt sich die Natur der Säure recht gut erweisen; es ist auch noch möglich, wenn manche einfache Pflanzenstoffe vorhanden sind; allein diese Aufgabe wird um so schwieriger, je mehr sich diese Pflanzenstoffe häufen, und je mehr animalische Stoffe das Uebergewicht bekommen; wo die letztern endlich allein gegenwärtig sind, und das Kupfersalz vielleicht nur noch 0,001 beträgt, da gehört die Bestimmung der Säure für die gewöhnlichen gerichtlichen Chemiker in das Reich der Unmöglichkeiten. Nach Orfila und Lesueur (a. a. O. S. 44.) tritt das Kupferoxyd bei Grünspanvergiftungen mit dem thierischen Fette zu einer seifenartigen in Wasser nicht auflöselichen Masse zusammen, und ist noch nach mehreren Jahren darstellbar; die Essigsäure aber verschwindet. Im Grunde sehe ich auch die Nothwendigkeit dieser Bestimmung nicht ein. Um aber die Kennzeichen der hier zu berücksichtigenden Säuren, der Vollständigkeit wegen, doch anzuführen! Schwefelsäure giebt mit Barytsolution einen in Salzsäure unlöselichen Niederschlag, Salzsäure mit Silbersolution einen in Salpetersäure unlöselichen; der Wein wird leicht erkannt; die Weinsäure giebt mit Kalkwasser und essigsäurem Blei weisse Niederschläge, welche beim Verbrennen einen eigenthümlichen Geruch verbreiten; die Essigsäure endlich giebt sich durch den Geruch zu erkennen, wenn man auf das trockne Salz concentrirte Schwefelsäure giesst. Schwefelsäure

Salze und Chlorverbindungen kommen aber in jeder thierischen Flüssigkeit vor; Kalkwasser und essigsaurer Blei wird beinahe von jeder organischen Substanz zersetzt und präcipitirt, und war wirklich Weinsäure zugegen, so wird der Geruch durch den empyreumatischen, welchen die andern verbrennenden organischen Stoffe austossen, leicht ganz und gar versteckt. Die essigsauern Dämpfe endlich können durch sich zugleich mit entwickelnde salzsaure und salpetersaure Dämpfe versteckt werden; auch sieht man in gerichtlichen Fällen den einzigen Geruch für zu trügerisch an, als dass man viel darauf bauen sollte.

§. 111.

Eines Salzes muss ich jedoch noch gedenken, ob es gleich bis jetzt nicht als Vergiftungsmittel gedient hat. Die Giftigkeit desselben und einige Schwierigkeiten, es chemisch nachzuweisen, nebst seiner sorglosen und häufigen Anwendung, werden eine so geringe Abweichung von meinem Plane wohl vollkommen entschuldigen. Es ist diess das arsenigsaurer Kupferoxyd, bekannt unter dem Namen des Scheelschen, Pariser, Schweinfurth'schen Grüns. Wenn man bei andern Anzeigen auf Kupfer keinen ganz so dunkel gefärbten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff erhält, als er eigentlich ausfallen sollte, wenn gar in der Ruhe sich auf dem dunkeln Schwefelkupfer gelbe Flocken ablagern, welche in Aetzammoniak verschwinden, wenn das Salz in Salpetersäure oder Salzsäure sich leicht auflöst, und aus dieser Auflösung durch Aetzkali nicht permanent niedergeschlagen wird, sondern im Ueberschusse sich mit schwachblauer Farbe auflöst, wenn

endlich der Körper auf der Kohle vor dem Löthrohre weisse Dämpfe ausgiebt, welche stark nach Knoblauch riechen, so hat man dieses Salz vor sich. Hat man dasselbe in Substanz und für sich allein, so zeigt schon die Farbe das Salz an; um das Arsen daraus darzustellen, löst man dasselbe in Salpetersäure auf, und schlägt die arsenige Säure mit Chlor-Calcium oder Baryum nieder; den Säureüberschuss muss man dann durch Abrauchen fortschaffen, weil dieser den arsenig-sauren Kalk oder Baryt in Auflösung zurückhält, und verfährt mit diesen Salzen wie angezeigt worden ist. In der Flüssigkeit ist dann noch das Kupfer. Ist aber das arsenigsaure Kupfer mit organischen Stoffen gemengt, welche den angegebenen Weg nicht zulassen, oder ist die Menge des Kupfersalzes sehr gering, so löst man es in Salzsäure auf, und schlägt beide Metalle mit Schwefelwasserstoff nieder; die erhaltenen Schwefelmetalle kann man dann hinlänglich genau und am bequemsten für vorliegende Zwecke mit Aetzkali oder Aetzammoniak scheiden. Das rückständige Schwefelkupfer wird sehr leicht durch Salpetersäure zersetzt und das Kupfer aufgelöst.

§. 112.

B l e i.

Wenn der Ausspruch Remers (l. l. p. 700.), dass das berühmte *pondre de succession* essigsaures Blei enthalten habe, richtig ist, was ich freilich nicht bestätigen kann, da die geschichtlichen Beweise an der angezogenen Stelle fehlen, und ich für meine Person diese Untersuchung der dazu erforderlichen Zeit und dem möglichen Ergebnisse für meinen vorliegenden

Zweck nicht entsprechend finden möchte, so ist das Blei oft genug Vergiftungsmittel gewesen, um ihm diese Stelle anweisen zu können. Aus den neueren Zeiten ist mir aber kein Fall einer vorsätzlichen Vergiftung durch Bleizucker, oder ein anderes Bleipräparat bekannt geworden. Die Vergiftungen wurden meistens durch Unvorsichtigkeit, Nachlässigkeit und Unwissenheit herbeigeführt, und selten zogen sie den Tod nach sich. Einige tödtliche Fälle führt Beck (l. 792 ff.) an.

§. 113.

Das Blei wird leicht erkannt: in metallischer Gestalt ist es von bläulichweisser Farbe, ziemlich starkem, aber sehr vergänglichem Glanze, sehr weich, färbt ab, und kommt sehr leicht in Fluss, wobei es sich leicht oxydirt. Man kennt mit Bestimmtheit 3 Oxyde: ein Oxyd, welches die Base aller Bleisalze ausmacht, und zwei Hyperoxyde; ausserdem nimmt Berzelius noch ein Hypoxyd (die Bleiasche) an.

§. 114.

Das Oxyd ist in reiner Gestalt gelb, pulverig, schmilzt in der Hitze zu einem Glase, welches beim Abkühlen leicht zerspringt. In einem halbgeflossenen Zustande macht es die Glätte aus, von welcher im Handel oft zwei Sorten: Silber- und Goldglätte (nach den Farben so benannt, die nach dem Grade der Verdichtung zum Vorschein kommen) aufgeführt werden, ob sie gleich wesentlich nicht verschieden sind. Auf der Kohle vor dem Löthrohre, auch in einem Tiegel mit demselben Volumen Kohlenpulver gemengt, und einer mässigen

Glüehitze etwa 10 bis 15 Minuten ausgesetzt, reducirt es sich ungemein leicht, und man bemerkt vor dem Löthrohre um die Kugel von reducirtem Blei herum einen Ring von verflüchtigtem Bleioxyd. Mit dem Wasser giebt das Bleioxyd ein weisses Hydrat und löst sich, nach Guyton Morveau's Versuchen, in völlig reinem Wasser auf, so dass dieses sehr schwach alkalisch reagirt, durch Schwefelwasserstoff geschwärzt und durch Schwefelsäure weisslich getrübt wird; dahingegen soll es sich in Wasser, was den geringsten Antheil eines Salzes enthält, wie es in jedem Quellwasser vorkommt, nicht auflösen. Diesem scheint die alte Beobachtung entgegen zu seyn, dass Quellwasser, durch bleierne Röhren geleitet, oder in bleiernern Behältern aufgehoben, Blei aufnimmt, indem solches die Bleikolik verursacht. Allein in diesen Fällen wird kohlensaures Bleioxyd erzeugt, und dieses ist durch die freie Kohlensäure des Quellwassers auflöslich.

§. 115.

Das Bleioxyd bildet mit den Säuren Salze, welche bald auflöslich, bald unauflöslich und im Allgemeinen farblos sind. Sie kommen fast sämmtlich in der Hitze in Fluss und werden in Berührung mit Kohle mit wenig Ausnahmen zu metallischem Blei reducirt; allgemeiner ist das Letztere der Fall, wenn man etwas kohlensaures Natron mit zu Hülfe nimmt. Die in Wasser auflöslichen geben fast jedesmal eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit. Diese wird gefällt:

durch Aetzkali, weiss, der Niederschlag ist im Ueberschusse des Fällungsmittels auflöslich;

durch Aetzammoniak ebenfalls weiss, aber permanent; der Niederschlag wird leicht gelb;

durch kohlen-saure Alkalien noch bei grosser Verdünnung als kohlen-saures Salz permanent; jedoch ist das kohlen-saure Blei etwas Weniges in kohlen-saurem Wasser auflöslich;

durch Eisenblausaures Kali weiss;

durch Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak schwarz, auch bei ziemlich starkem Säureüberschusse und starker Verdünnung; beide Mittel färben auch fast alle trockne, helle Verbindungen schwarz durch Bildung von Schwefelblei;

durch Schwefelsäure und schwefelsaure Salze weiss, als schwefelsaures Oxyd; auch noch bei grosser Verdünnung, jedoch nicht, oder unvollkommen, bei Ueberschuss von Salpetersäure und Salzsäure;

durch Zink metallisch.

Sämmtliche Niederschläge geben getrocknet auf der Kohle vor dem Löthrohre Bleikügelchen.

§. 116.

Wo die Bleiverbindung mit organischen Stoffen verbunden vorkommt, sich aber vollständig auflösen lässt, da könnte man wohl von der allgemeinen Regel eine Ausnahme machen; besonders wenn der organische Stoff durch die Reagentien nicht verändert wird. Man kann hier schon zufrieden seyn, wenn man unter diesen Bedingungen kohlen-saures Natron, Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff anwenden kann: die Reductionsprobe kann man mit einem dieser Niederschläge, oder mit allen dreien machen. Sieht man bei Anwendung der genannten Reagentien kein Hinderniss durch die organischen Stoffe entstehen, so fällt man aus der ganzen Flüssigkeit das Blei am besten mit kohlen-saurem Natron, theils weil dieses am empfindlichsten auf Blei seyn soll, es also auch bis

auf die kleinste Spur ausfällt, theils weil sich unter den gedachten Niederschlägen das kohlen-saure Oxyd zur Reduction am besten schickt. Die bleihaltende Flüssigkeit, vorzüglich wenn sie einigen Säureüberschuss hat, muss kochend gefällt werden, damit die in der Flüssigkeit zurückbleibende Kohlensäure nicht kohlen-saures Blei zurückhalte.

§. 117.

Wenn aber die Bleiverbindung durch organische Substanzen unlöslich gemacht, oder eine an und für sich unlösliche (sei es als ein Oxyd, Jodid, Bromid u. s. w., oder unlösliches Salz) mit oder ohne organische Materien vorkommt, da ist die allgemeine Methode, die Materie mit verdünnter Salpetersäure auszukochen, auch hier am zuverlässigsten. Die zur Trockenheit abgerauchte Masse wird hier am besten unmittelbar mit der doppelten Menge von kohlen-saurem Natron und der gehörigen Menge Wassers eine halbe Stunde lang gekocht, um vorkommende in Wasser unlösliche Verbindungen vollständig in das kohlen-saure Salz umzuwandeln; zur vollständigen Fällung des kohlen-sauren Oxyds aus einer salpetersauern Auflösung wäre schon einmaliges Aufkochen hinlänglich, um alle freie Kohlensäure zu entfernen. Nach Abgiessung der Flüssigkeit wird der Rückstand mit heissem Wasser auf ein Filter gespült, ausgewaschen und vollkommen getrocknet; er wird nach Maassgabe der Menge desselben entweder zu einer Reductionsprobe vor dem Löthrohre benutzt, oder mit Kohlenpulver gemengt im Tiegel reducirt. Vor dem Löthrohre kann man noch 0,5 bis 0,6 Gramm (8 bis

10 Gran) und zur Noth noch grössere Mengen reduciren.

§. 118.

Wie bei den schon durchgegangenen metallischen Giften, ist es auch bei dem Blei schwierig, die Verbindung, in welcher dasselbe vorkommt, bestimmt und unzweideutig nachzuweisen. Leitet hier die Farbe nicht, hat man es mit einer farblosen Verbindung zu thun, so halte ich es in den meisten Fällen für höchst schwierig, ja unmöglich, diesen Punct auszumitteln. Ich erlaube mir übrigens hier auf das, was ich hierüber beim Kupfer angegeben habe, zurückzuweisen.

§. 118.

Antimon.

Das Antimon für sich, oder in irgend einer Verbindung, ist in unsern Zeiten sehr selten der Gegenstand einer gerichtlichen Untersuchung geworden. Dass aber dieses Metall unter die Gifte mit vollem Rechte zu rechnen sei, geht aus der Geschichte desselben hervor, und man findet in Orfila's Werke einige Fälle erzählt, wo Antimonverbindungen noch in neueren Zeiten zu Selbstmorden gewählt wurden, oder in den Händen von Empirikern Todbringend waren. Was mich überdem noch bestimmt, das Antimon nicht zu übergehen, ist die Betrachtung, dass dasselbe in den toxikologischen, oder gerichtlich-medicinischen Schriften höchst oberflächlich (wie in Remers Lehrbuche) abgehandelt worden ist, oder dass die zu seiner gerichtlichen Ausmittelung gethanen Vorschläge wenig praktisch sind (wie in Orfila's, Buchner's Toxikologie u. a.).

§. 120.

Das Antimon ist in metallischer Gestalt zinnweiss, von ausgezeichnet blätterigem Gefüge, sehr spröd und lässt sich pulverisiren. In verschlossenen Gefässen kann man es so gut wie feuerbeständig ansehen, aber in offenen Gefässen, selbst unter einer dicken Lage von Kohlenpulver, ist es flüchtig. Darauf hat Orfila nicht Rücksicht genommen. In einer an beiden Enden offenen Glasröhre, in der Mitte eingelegt und in der Spiritusflamme erhitzt, verwandelt es sich äusserst langsam in Antimonoxyd, welches sich in prismatischen Krystallen sublimirt; es ist hierin vom Arsen sehr weit verschieden; jenes giebt zwar ähnliche Krystalle, aber sie legen sich noch innerhalb der Weingeistflamme an; beim Arsen setzen sich aber die Krystalle bestimmt ausserhalb der Flamme zu beiden Seiten an; mit Schwefelwasserstoffammoniak färben sich jene rothbraun, die Krystalle der arsenigen Säure hingegen gelb. Auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, unterscheidet es sich noch mehr von jedem andern ähnlichen Körper; es kommt hier zum Fluss, beschlägt die Kohle im Luftstrome weit mit einem weissen Pulver, ohne den Knoblauchgeruch zu entwickeln, und kann auf solche Weise völlig verflüchtigt werden. Lässt man die Kugel, wenn sie sehr stark glüht und völlig im Flusse ist, sehr langsam erkalten, so fährt sie fort, weisse Nebel auszustossen, welche sich immer mehr und mehr um die Metallkugel condensiren, und hier einen Kranz glasglänzender Nadeln (von Oxyd) bilden.

§. 121.

In Wasser ist das Antimon nicht auflöslich, aber auch wenig veränderlich. Man kennt von diesem Metalle mit Bestimmtheit drei Oxydationsgrade, ein Oxyd, welches mit Säuren verbunden eine Reihe von Sauerstoffsalzen darstellt, und zwei Säuren, die antimonige und Antimonsäure. Ausserdem nimmt Berzelius noch ein Hypoxyd an. Die beiden Säuren sind wenig wirksam, so weit man sie untersucht hat; die andern Sauerstoffverbindungen hingegen hält man sowohl für sich, als in Salzen für giftig. Das Chlorid — dem Oxyde proportional — wirkt höchst ätzend; als Vergiftungsmittel hat man dasselbe aber nicht beobachtet, wohl aber eine Verbindung des Chlorids mit dem Oxyde (zu dem sogenannten Algarothpulver). Endlich fürchtet man noch die Schwefelverbindungen des Antimons sowohl für sich, als in Verbindung mit Oxyd. Man sieht hieraus, welche Formen auch hier zu berücksichtigen wären.

§. 122.

Das Oxyd ist auf nassem Wege bereitet grau, oder schmutzigweiss; auf trockenem Wege bereitet bildet es stark glänzende Nadeln oder eine gelbliche asbestartige Masse; in verschlossenen Gefässen, auch in Glasröhren, ist es sublimirbar. In offenen Gefässen geht es jedoch sehr leicht in antimonige Säure über, in welchem Zustande es nicht so leicht zu verflüchtigen ist. Auf der Kohle vor dem Löthrohre ist es sehr schwer, es zu reduciren, indem das gebildete Metall sogleich wieder verbrennt, wobei die Flamme einen grünlichen Schein erhält. Leichter ist die Reduction, wenn man ein wenig koh-

lensaures Natron zu Hülfe nimmt; ist man jedoch in diesen Versuchen nicht hinreichend geübt, so werden sie selten gelingen.

§. 123.

In Wasser löst sich das Oxyd so gut wie gar nicht auf; verbindet sich, nach Berzelius, damit auch nicht, wohl aber mit den Säuren zu eigenthümlichen Salzen, welche im Allgemeinen weiss sind, und metallischen Geschmack haben. Die neutralen Salze werden gewöhnlich durch Wasser so zersetzt, dass ein basisches gefällt wird, ein saures aufgelöst bleibt. Hiervon scheinen die Doppelsalze eine Ausnahme zu machen, unter welchen für unsere Zwecke das weinsaure Antimonoxydkali (im gemeinen Leben Brechweinstein genannt) besonders zu bemerken ist. In einer Auflösung, welche nicht, oder nicht weiter durch Wasser gefällt wird, bringen die gewöhnlichen Reagentien folgende Erscheinungen hervor:

Aetzkali giebt einen sehr zarten, weissen Niederschlag, welcher im Ueberschusse sehr leicht auflöslich ist; wenn man daher nicht vorsichtig genug das Reagens zusetzt, so bemerkt man gar keinen Niederschlag.

Aetzammoniak giebt einen weissen, eben so zarten, leicht zu übersehenden, aber permanenten Niederschlag; eben so wirken die kohlsauren Alkalien;

eisenblausaures Kali bewirkt zwar keine Fällung in einer Auflösung von Brechweinstein, wohl aber noch in der salzsauren, nachdem sie durch Wasser völlig gefällt ist; durch Zersetzung der Eisenblausäure wird der Niederschlag und die Flüssigkeit bläulich.

Schwefelwasserstoff giebt einen orangerothern, und Schwefelwasserstoffammoniak einen braunrothen

Niederschlag, welcher letzterer im Ueberschusse des Fällungsmittels ein wenig auflöslich ist.

Zink schlägt das Antimon aus der salzsauern Auflösung als schwarzes Pulver ziemlich rasch nieder.

Das weinsaure Salz wird übrigens noch bei einiger Concentration durch jede Säure zersetzt; der Niederschlag, welcher entsteht, ist nicht blos doppeltweinsaures Kali (Cremor tartari), sondern enthält auch Antimonoxyd.

§. 124.

Das Antimon und seine Verbindungen in Gemengen mit organischen Stoffen zu erkennen und von denselben zu trennen, ist nicht schwierig, da das Oxyd und dessen Salze sich sämmtlich in Salzsäure auflösen, und das weinsaure Doppelsalz glücklicherweise durch die im Darmkanale vorkommenden thierischen Stoffe nicht oder nicht so bedeutend zersetzt wird, dass die Menge, welche erforderlich ist, um den Tod herbeizuführen, dem Wasser völlig unzugänglich würde. Wäre aber auch eine Zersetzung vor sich gegangen, so machte die Salzsäure den Schaden wieder gut. Ich würde rathen, die zur Untersuchung aufgehobenen Dinge erst mit reinem Wasser auszukochen, und wenn die festen Massen dann mit Schwefelwasserstoffwasser sich noch im Geringsten orange färbten, sie mit verdünnter Salzsäure auszukochen; letztere Flüssigkeit könnte durch Abrauchen von einem guten Theile ihrer überschüssigen Säure befreit, mit der ersten wässerigen Auskochung vereinigt, und bei grosser Menge von Antimonoxyd kochend mit kohlensaurem Natron, bei geringer Menge von anwesendem Antimonoxyd mit Schwefelwasserstoff gefällt werden. Das Schwefelantimon wird zwar in der analytischen Chemie für einen voll-

ständigen Beweis der Gegenwart von Antimon angesehen, vorzüglich wenn das erhaltene rothe Pulver ohne Knoblauchgeruch vor dem Löthrohre völlig verfliegt; denn das Antimon ist der einzige bis jetzt bekannte Körper, welcher aus einer Auflösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, ein ziegelrothen, oder vollkommen orange-farbenen Niederschlag giebt. Demungeachtet fordert man gewöhnlich noch die Darstellung des Metalles.

§. 125.

Diese Operation ist mit der Schwefelverbindung nicht ganz ohne Schwierigkeit auszuführen, zum wenigsten dürfte sie bei den kleinen Mengen, die ja wohl in manchen Fällen nur sich erlangen liessen, nicht unbedingt gelingen. Ich halte es am allerleichtesten, das Schwefelantimon in Salzsäure aufzulösen und aus der Flüssigkeit Antimonoxyd mit kohlensaurem Natron niederzuschlagen. Dieses lässt sich leichter reduciren, wenn man dasselbe mit etwa der gleichen Umfangsmenge Kohlenpulver mengt und einer raschen, starken, dem Weissglühen nahe kommenden Hitze in bedeckten Gefässen aussetzt. Man darf hier die Hitze ja nicht zu lange einwirken lassen, sonst könnte sich das Metall verflüchtigen, da man das Gefäss nicht vollkommen verschliessen darf, um dem sich bildenden Kohlenoxyd oder kohlensauren Gase einen Ausweg zu lassen. In einer Glasröhre über der Weingeistlampe lässt sich höchstens 0,1 Gr. des Oxydes auf angegebene Weise reduciren; grössere Mengen erfordern irdene Tiegel und Kohlenfeuer. In letzterem Falle kann man ein Stück

recht dichte Holzkohle so schneiden, dass es so vollkommen, als möglich, den innern Raum des Tiegels ausfüllt; in dieses Stück bohrt man dann ein rundes Loch ein, bis etwas unter die Mitte der Höhe des Tiegels, und stampft sodann das mit Kohlenpulver gemischte Antimonoxyd hier ein; der übrige Raum des Loches wird mit Kohlenpulver ausgefüllt, und zuletzt noch ein genau schliessender Deckel auf den Tiegel gesetzt. So bringt man den Tiegel mitten in die schon stark zum Glühen gebrachten Kohlen, und lässt ihn nach der Menge des zu reducirenden Oxydes 10 bis 20 Minuten lang stehen. Wenn man ihn herausnimmt, muss er erst vollkommen abkühlen, ehe man ihn öffnet.

§. 126.

Auch hier gilt, worauf ich schon mehrmals aufmerksam zu machen Gelegenheit hatte: je kleiner die Mengen des Antimons werden, im Vergleiche mit der Masse der organischen Substanz, mit welcher dasselbe vermischt vorkommt, um so schwieriger wird es, die Natur der Verbindung zu erweisen, in welcher das Gift in den Körper eingeführt wurde. Von den Verbindungen, auf welche ich hier, wie ich angegeben habe, allein Rücksicht nehmen zu müssen glaube, ist das weinsaure Doppelsalz allein in Wasser auflöslich. Nach Entfernung des Antimons mittelst Schwefelwasserstoffes giebt die Flüssigkeit bei langsamem Abrauchen doppelt weinsaures Kali in vierseitigen Säulen, welches beim Erhitzen den bekannten, aber eigenthümlichen Geruch des verbrennenden Weinsteines ausgiebt und eine schwer einzuäschernde, alkalisch reagirende Kohle zurück lässt:

in der Auflösung des stark sauer reagirenden weinsau-
ren Kalis bringen Kalkwasser und Bleisolution weisse
in Salpetersäure auflösliche Niederschläge hervor. Die
übrigen von jenen Verbindungen des Antimons, wenn
man die Farbe als Kennzeichen vernachlässigen woll-
te, sind in Salzsäure auflöslich oder dadurch zer-
setzbar; in letzterem Falle entwickelt sich Schwefel-
wasserstoffgas. Die gewonnene Flüssigkeit enthält das
Antimon. Um den Chlorgehalt im sogenannten Alga-
rothpulver nachzuweisen, digerirt man dasselbe mit
wenig kohlensaurem Natron in Auflösung, verwandelt
das kohlen saure Alkali, was sich in der klar abgegos-
senen oder filtrirten Flüssigkeit noch befindet, in ein
salpetersaures Salz, und versetzt es mit Silbersolution
(S. oben S. 3.).

§. 127.

Z i n k.

Das Zink wirkt, in den Magen eingeführt, nur
in seinen auflöslichern Formen kräftig auf den Orga-
nismus; aber, immer hauptsächlich Brechen erregend,
wird es früher wieder völlig ausgeleert, als es tiefer
auf den Körper einzuwirken vermag. Demungeachtet
giebt es einige Fälle, wo es den Tod herbeiführte:
Metzger (Mater. f. d. Staats-Arzneikunst und Juris-
prud. 1. 122.) erzählt einen solchen; Remer desglei-
chen, und 1826 haben Sartorius und Monheim
zwei Fälle zur Untersuchung gehabt, wo sie Vergif-
tung durch Zink annehmen. Das einzige Präparat,
was häufig genug im Handel vorkommt, was bis jetzt
einzig als Vergiftungsmittel benutzt worden ist, und was
wegen seiner ungemein grossen Aehnlichkeit mit Me-

liszucker auch wohl zufällige Vergiftungen veranlassen kann, ist das schwefelsaure Zinkoxyd, (im gemeinen Leben Zinkvitriol oder weisser Vitriol genannt). Wirklich ist auch jene Verwechslung vorgefallen, wie ich aus dem Munde meines hochverehrten Lehrers, des Hn. Hofraths Stromeyer, weiss, durch dessen Güte ich auch eine ausgezeichnete Probe des Giftes in dieser Gestalt erhalten habe.

§. 128.

Das schwefelsaure Zinkoxyd ist in reiner Gestalt vollkommen weiss, gewöhnlich etwas verwittert; im Handel kommt es jedoch mit Eisen und Kupfer verunreinigt vor, und hat daher entweder eine gelbliche oder bläuliche Farbe. Es krystallisirt in grossen vierseitigen Säulen; aber gewöhnlich stellt es eine krystalinische Masse dar, die dem Meliszucker täuschend ähnlich ist, selbst auf der Rinde. Es ertheilt jedoch, in sehr kleinen Mengen einem Getränk, oder einer Speise beigemischt, denselben einen höchst widerlichen, metallischen Geschmack, so, dass es dadurch schon zum Verräther wird. Der nämliche Geschmack ist aber allen auflöselichen Zinkverbindungen eigen; selbst Wasser, welches längere Zeit in Berührung mit der Luft in einem zinkenen Gefässe gestanden hat, nimmt einen herben metallischen Geschmack an.

§. 129.

Das schwefelsaure Zink bläht sich beim Erhitzen zuerst auf, und es kommt in der Glasröhre Wasser zum Vorschein, welches erst fast gar nicht, zuletzt aber sehr stark sauer reagirt, und es bleibt eine

schwammige Masse rückständig, welche sich nicht weiter verändert, welche aber, so lange sie warm ist, ganz deutlich und bestimmt citrongelb ist; war das Zinksalz rein, so vergeht diese Färbung vollständig während des Abkühlens, und es bleibt eine völlig weisse Substanz zurück; bei Gegenwart von Eisen bleibt eine gelbe Färbung auch nach dem Erkalten. Auf der Kohle beschlägt die Stelle sehr weit umher mit Zinkoxyd, und das Korn selbst strahlt beim Glühen einen ungemein starken Glanz aus.

§. 130.

Eine Reduction des Zinks in der Glasröhre ist mir nicht gelungen, zum wenigsten nicht deutlich genug, um als Beweis für die Gegenwart von Zink dienen zu können. Ueberhaupt halte ich, Kupfer, Quecksilber, Gold und Arsen bei Mengen von wenigstens 0,01 Gr. ausgenommen, bei den übrigen Metallen die Reduction mehr durch ihre Bedingungen, oder Erscheinungen, nicht durch das Product, für beweisend. Denn wodurch unterscheiden sich Kügelchen von Blei von solchen, von Silber oder Zinn, oder Antimonium? Letzteres wird sich freilich durch seine Sprödigkeit verrathen, aber die übrigen drei? Und wenn nun Mangan, Eisen, Chrom, Uran u. a. m. unter diejenigen Gifte zu rechnen wären, welche ich hier betrachte, wenn das Platin vorkäme, wer wollte bei denselben die Reduction, und vorzüglich ein Metallkorn verlangen, oder diesem Verlangen Genüge leisten? Wenn aber Remer als ein Kennzeichen des Zinks unter andern angiebt, dass das Zinkoxyd, mit Kupferfeile und Kohlenpulver gemengt und geglüht, Messing gebe, so kann man

den Einwurf machen: nur bei gleichen Aequivalenten von Kupfer und Zink bildet sich Messing; es wird blässer, wenn mehr Zink, röther, wenn mehr Kupfer in die Mischung eingeht; und im letzteren Falle, was könnte hindern, die Legierung für Bronze zu halten? Ich halte diese Probe für eben so unvollkommen und vielleicht noch unvollkommener, als die Darstellung des Weisskupfers als Probe für die Gegenwart von Arsen. Bei dem Zink sind wir gebunden, uns lediglich an andere Merkmale zu halten; da ist denn das erste das schon erwähnte Gelbwerden des Oxydes sehr ausgezeichnet und charakteristisch. Andere eben so wichtige lassen sich aus dem Verhalten einer Zinkauflösung gegen die Reagentien entnehmen, wie ich gleich anführen werde.

§. 131.

Das schwefelsaure Zinkoxyd ist in Wasser leicht auflöslich, und giebt damit eine ganz wasserhelle, bei einiger Reinheit farbelose Auflösung. Dieses giebt:

mit Aetzalkalien einen weissen, im Ueberschuss leicht wieder löslichen Niederschlag; war Eisen zugegen, so bleiben einige anfangs weisslich scheinende, wenn sie sich aber sammeln, gelbe oder röthliche Flocken;

mit kohlensauren Alkalien einen weissen Niederschlag, kohlensaures Oxyd, im kohlensauren Ammoniak wieder auflöslich;

mit eisenblausaurem Kali einen weissen, bei Eisengehalte bläulich, bei Kupfergehalte bräunlich gefärbten Niederschlag;

mit Schwefelwassestoff nur bei vollkommener Neutralität Schwefelzink (Hydrat?) als weissen hydratischen Niederschlag, welcher bei sehr geringem Kupfergehalt grau oder bräunlich ausfällt; ist aber durch Ent-

stehung von Schwefelzink eine gewisse Menge von Schwefelsäure frei geworden, so hört die Fällung durch dieses Reagens auf, so wie auch von allem Anfang kein Niederschlag entsteht, so wie die Auflösung etwas sauer ist; durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak wird aber alles Zinkoxyd in Schwefelzink verwandelt und somit gefällt. Eisen und Kupfer noch in sehr kleinen Mengen dem Zinksalze beigemischt, lassen den Niederschlag nicht weiss, sondern graulich, bräunlich oder gar schwärzlich erscheinen.

Die Auflösung des schwefelsauren Zinks wird übrigens nicht gefällt durch Salzsäure, Schwefelsäure und durch kein Metall. Von Seiten der Schwefelsäure wird die Flüssigkeit durch Chlorbaryum gefällt.

§. 132.

Da dieses Zinksalz fast alle thierische Stoffe aus ihren Auflösungen fällt, auch viele vegetabilische Stoffe präcipitirt, so ist auch hier die schon mehrmals beschriebene Operation des Auskochens mit verdünnter Salpetersäure vorzunehmen.

Für die Gerichte braucht man als Probe der Gegenwart von Zink nur etwas durch kohlen-saures Natron niedergeschlagenes und dann gut ausgeglühetes Zinkoxyd in eine Glasröhre einzuschliessen. Man braucht dieselbe blos in einer Spiritusflamme zu erhitzen, so wird man den Beweis für Zink haben.

§. 133.

Ich erlaube mir hier noch einige Bemerkungnn über eine kleine Schrift von den DD. G. v. Sartorius und J. P. J. Monheim hinzuzufügen, weil ich glaube, dass dieselben ein paar Winke für den praktischen ge-

richtlichen Chemiker enthalten dürften. Jenes Schriftchen enthält die „*medicinisch-chemische Untersuchung zweier Zinkvergiftungen*“ (Köln und Aachen, 1856. VIII. 80.). Ohne über die Art, wie die beiden hier mitgetheilten Gutachten abgefasst sind, das geringste Urtheil zu fällen, halte ich mich blos an das rein Chemische der Untersuchungen. Die wässerige und salpetersaure Abkochung und der essigsaurer Auszug des in Asche verwandelten Rückstandes der salpetersauren Abkochung vom Inhalte des Magens und des Duodenums, von dem der übrigen Gedärme, vom Magen und Duodenum selbst, und der essigsaurer Auszug der Asche aller bei den früheren Untersuchungen zurückgebliebenen festen Rückstände wurden neun und immer nur denselben neun Versuchen unterworfen; es wurde angewandt: Schwefelwasserstoffgas, Aetzammoniak, kohlen-saurer Alkalien, eisenblausaurer Kali, chrom-saurer Kali, Eiweiss, Galläpfeltinctur, essigsaurer Schwererde und Goldauflösung. Bei den Alkalien ist nicht angegeben, wie der erhaltene Niederschlag zum Uebermaasse des Reagens sich verhielt. Von diesen Versuchen waren einige überflüssig: da Schwefelwasserstoff einen gelben oder gelblich-weissen Niederschlag gab, so war auf Zinnoxidul, oder eine proportionale Verbindung des Zinnes nicht zu denken, also Goldauflösung ganz unnöthig; chrom-saurer Kali giebt ziemlich allgemein gelbe Niederschläge, und ist nicht empfindlich genug, um unter die Reagentien aufgenommen zu werden; Eiweiss wird durch zu viel Dinge zum Coaguliren gebracht, als dass es der Mühe werth wäre, es anzuwenden; wenn man metallische Substanzen mit Galläpfeltinctur prüfen will, so muss

man alle thierische Materie zuerst wegschaffen. Für diese überflüssigen Versuche sind einige sehr nöthige ganz vergessen. Es ist kein Versuch angegeben, um Chlorverbindungen zu erkennen; unter den Reagentien vermisst man das Aetzkali, und ein regulinisches Metall, wie Zink selbst; denn wurde die Auflösung von Zink nicht verändert, so war diess ein Mitbeweis für Zink; man vermisst einen Versuch über das Verhalten der mit den Alkalien erhaltenen weissen Niederschläge in der Hitze. Aus den angestellten neun Versuchen sind aber falsche Schlüsse gezogen worden:

Die Abwesenheit des Antimons ist durch das Verhalten des Schwefelwasserstoffs erwiesen, nicht aber „weil man (S. 19. 2.) bei nachgewiesener gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefelsäure nach dem Auskochen und besonders nach der Sättigung der Flüssigkeit einen in den früher bezeichneten Säuren (Essigsäure und Salpetersäure) schwer auflöslchen Niederschlag hätte erhalten müssen.“

Die Abwesenheit des Zinnes wird nicht durch den nicht erfolgenden purpurnen Niederschlag mit Goldauflösung bewiesen: Zinnoxidul und die proportionalen Verbindungen dieses Metalles geben jenen Niederschlag; Zinnoxid und die proportionalen Verbindungen nicht!

Der gelbliche Niederschlag von Schwefelwasserstoff und die weissen Niederschläge durch die Alkalien passen viel besser zu Zinnoxid, als zu Zink; denn Zink wird durch jenes nicht aus den saueren Auflösungen in Mineralsäuren gefällt! nur aus den neutralen Auflösungen fällt ein Theil des Zinks nieder, so wie eine gewisse Portion der Säure frei geworden ist, hört der Schwe-

felwasserstoff auf zu wirken; aus den Auflösungen in den Pflanzensäuren erfolgt jedoch der Niederschlag von Schwefelzink auch bei einigem Säureüberschusse.

Daraus geht auch die Unrichtigkeit des Schlusses hervor, dass Cadmium zugegen gewesen (S. 21. 7.). Aus der sauren salpetersauerer Auflösung fiel ein nur ins Gelbliche schielender Niederschlag (S. 18. 1.), statt dass, wenn Cadmium zugegen war, zum wenigsten im Anfange ein tiefgelber Präcipitat hätte erfolgen sollen; später wäre vielleicht der Niederschlag weisslich geworden, wegen des niederfallenden Schwefels aus dem Schwefelwasserstoff.

Die Schwefelsäure fehlt an und für sich in dem Inhalte des Darmkanales niemals, wie aus Tiedemann's und Gmelin's Werke über die Verdauung hervorgeht,

Spuren von Eisen (S. 21. 7.) werden wahrscheinlich aus dem bläulichen Niederschlage durch Blutlaugensalz (S. 15. 16. 18. 4.) vermuthet; aber wenn dieses Reagens eine solche Anzeige von Eisen gab, so ist nicht einzusehen, warum Galläpfeltinktur nur weissliche Trübungen erzeugte (S. 16. 18. 7.), da dieses Reagens bis zur 120,000fachen Verdünnung wirkt, jenes nur bis 100,000facher.

Wenn den Verfassern „ein Versuch aus Kupferfeile und einer freilich äusserst kleinen Menge des hier obwaltenden, von ihnen für Zink gehaltenen, Metalles, durch lang anhaltendes und starkes Glühen dieser mit Oel angekneteten Mischung im Platintiegel etwas Messing zu bereiten, nicht gelungen ist“ (S. 21.), so wird sich niemand wundern, schon aus den oben angegebenen Gründen; noch mehr möchte

es aber zu verwundern seyn, wenn der Platintiegel ohne Schaden geblieben wäre!! Ein Seitenstück bei- nahe zu dieser Benutzung eines Platintiegels liefert ein Apotheker, der dem Mechanikus Apel in Göttingen wegen seines schlechten Platins Vorwürfe gemacht hat, welches nicht einmal dem Feuer widerstanden, als er ein wenig — Wismuth darin geschmolzen habe!

Bei der zweiten Untersuchung (von S. 30. bis ans Ende) sind eben so viel Zweifel in Betreff der Richtigkeit des Ausspruchs, dass Zinkvitriol in dem Inhalte des Darmkanals vorhanden gewesen sei, zu erheben; die erste Untersuchung wiederholt sich hin und wieder wörtlich, im Ganzen aber ganz und gar; merkwürdig ist es, dass die Verfasser das Metallsalz auch im Blute und in der Galle gefunden haben wollen, was aber bei den begründeten Zweifeln von der vollkommenen Richtigkeit der Untersuchung noch wohl sehr einer Bestätigung bedürfte. Die hier noch vorkommende Untersuchung einer arsenhaltigen Flüssigkeit ist mit überflüssiger, man möchte fast sagen langweiliger Weitschweifigkeit ausgeführt; hier giebt es zwölf vorläufige Versuche, ausserdem Reduction, Bildung von Weisskupfer, Uebergiessung „einiger Stäubchen“ von metallischem Arsen mit Ammoniakalkupfer und Bildung von Scheel'schen Grün; Ueberführung in Arsensäure, und neun mit derselben angestellte Reagentienversuche. So waren freilich $11\frac{1}{2}$ Gran metallischen Arsens bis auf 3 Gran geschmolzen, welche der Behörde übergeben wurden.

§. 134.

Z i n n.

Eine Vergiftung durch Zinn, oder eine Verbindung desselben, welche den Tod nach sich gezogen hätte, habe ich nicht auffinden können; die Zufälle, welche nach dem Genusse von Speisen oder Getränken, die einige Zeit in zinnernen Geräthen stehen blieben, und dadurch etwas Zinn aufnahmen, häufig, obgleich nicht jedesmal, sich zeigten, waren nicht bedeutend: Koliken, Ekel, Erbrechen, Zufälle, welche meistens ohne ausgedehnte Hülfe der Kunst vergingen. Das Zinn scheint unter diesen Umständen meist als Oxydul zugegen zu seyn, und nur in sehr grossen Gaben gefährlich zu wirken; wie das Zink hat aber auch dieses Metall die Eigenschaft, noch in sehr kleinen Gaben sehr stark auf die Geschmackswerkzeuge zu wirken, und noch in kleineren Mengen sich durch einen übeln, scharfen, herben Geschmack zu verrathen.

Ich sehe mich jedoch genöthigt, zum wenigsten die Kennzeichen dieses Metalles, wenn es in Auflösung vorkommt, kurz anzugeben, da ich bemerke, dass es noch von Manchen, für welche dieses Buch geschrieben ist, nicht richtig erkannt wird.

Das Zinn hat, wie das Quecksilber, zwei Verbindungsstufen mit den electro-negativen Körpern; ich will für die erste, als Repräsentant das Oxydul, für die andre das Oxyd betrachten.

Die Zinnverbindungen werden zum Theil ohne Zusatz, allgemein aber mit kohlsaurem Natron auf der Kohle vor dem Löthrohre bei starkem Blasen reducirt. Diese Kügelchen halten sich viel schwieriger im Feuer, als Kügelchen von Blei. Sie sind meist farblos, die

Oxydsalze aber auch gelblich. Die Auflösungen geben eine farblose Flüssigkeit.

Die Oxydauflösungen gehen an der Luft sehr schnell in Oxyd über, und entziehen den Sauerstoff auch vielen andern Körpern, wie dem Kupferoxyd, dem Eisenoxyd, den Quecksilberoxyden u. s. w.

Die Oxydaufösungen sind an der Luft unveränderlich.

Aetzkali

gibt einen weissen, im Ueberschusse wieder auflöselichen Niederschlag.

Aetzammoniak

verhält sich wie Aetzkali; der Niederschlag löst sich nur schwierig im Ueberschusse wieder auf.

Kohlensaure Alkalien

geben einen weissen, kohlensäurefreien, permanenten Niederschlag.

Eisenblausaures Kali

gibt einen weissen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak

einen schwarzen oder dunkelbraunen Niederschlag, der sich im Schwefelwasserstoffammoniak auflöst.

einen gelben, fast weisslichgelben.

Goldauflösung

einen braunen, bei Verdünnung purpurfarbenen Niederschlag.

ohne Reaction.

Zink fällt metallisch, baumförmig.

Es wird beinahe noch mehr durch organische Stoffe zersetzt, als Blei und das Zink, und wird daher in den festen Stoffen der Hauptsache nach aufzusuchen seyn.

Das Silber mit seinen Verbindungen ist, wie es scheint, bis jetzt nicht als Vergiftungsmittel vorgekommen, wenn man den von Boerhaave *) erwähnten Fall (Element. chem. 1732. II. 407.) ausnimmt, und einen andern, welchen Metzger in einem französischen Buche gelesen zu haben glaubt (System der gerichtl. Arzneiwissensch. 1805. 244.), wo ein Chirurg ein im Munde befindliches Geschwür mit Höllenstein betupft und diesen dabei verloren haben soll. Da das salpetersaure Silber, wenn es als Gift benutzt wird, durch Chlorverbindungen, phosphorsaure Salze und auch durch organische Stoffe zersetzt wird, so wäre auch das Silber in den festen Materien, weniger in den Flüssigkeiten zu suchen: sie können zuerst mit Salpetersäure ausgezogen werden, und dann mit

*) Es ist merkwürdig, wie auch hier die Thatsachen wachsen, wenn sie durch den Mund mehrerer Erzähler gehen. Boerhaave sagt blos: Si argentum intra corpus datur hac specie (nitrate) Venenum est escharoticum praesentissimum: ideo nunquam interne dandum; novi Artifici Chemico damnosum fuisse propriae artis opus. Daraus ist bis 1814 gemacht worden (Orfila l. l. II. 46.): „Boerhaave erzählt, dass ein Apotheker-Lehrling durch genommenen Höllenstein heftige Zufälle bekommen hatte; erschreckliche Schmerzen, heisser und kalter Brand der ersten Wege waren die schnellen Wirkungen dieses Giftes.“ Buchner und Beck haben dem Orfila beinahe wörtlich nachgeschrieben. Remer ist dieser Sünde zwar nicht theilhaftig, aber dieser Gelehrte hat die Literatur, welche er anführt, selbst nicht gehörig benutzt, indem er das Citat aus Boerhaave's Werken, aus Gmelin's allg. Gesch. der thier. u. mineral. Gifte, welche Schrift er ebenfalls anführt, sammt dem dort sich vorfindenden Druckfehler (st. 466. l. 406.) übergeführt hat.

Aetzammoniak, um das Chlorsilber nicht zu verlieren; es kann dann alles mit Salzsäure gefällt und das erhaltene und wohl getrocknete Chlorsilber in sehr kleinen Portionen langsam auf schmelzende Pottasche geworfen werden. Zuletzt verstärkt man das Feuer und klopft bisweilen an den Tiegel, um das Silber sich vollständig am Grunde desselben sammeln zu lassen. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel. Kleine Mengen, selbst bis mehrere Centigramm, lassen sich mit etwas kohlen saurem Natron auf der Kohle vor dem Löthrohre ausschmelzen.

§. 136.

G o l d.

Das Gold ist das letzte unter den älteren Metallen, die ich hier zu betrachten habe, und das einzige Präparat davon, welches, von Aerzten falsch angewandt, tödtlich gewirkt hat, ist das Knallgold; das gewöhnliche Präparat, das Chlorgold *), hat, so viel ich aus den Büchern über Toxikologie ersehen kann, niemals zu Vergiftungen gedient.

§. 137.

Das Gold dürfte wohl, wenn es mit organischen Stoffen in Berührung kommt, ziemlich allgemein in die metallische Form zurückgeführt werden, besonders wenn die Berührung längere Zeit dauert. Daher ist es im Allgemeinen immer in den festen Stoffen aufzusuchen; Salpetersalzsäure ist das beste Auflösungsmit-

*) Nicht wie Remer schreibt, chlorinsaures Goldoxyd; auch ist der Ausdruck: oxydirtè Salzsäure für Salpetersalzsäure unrecht; Belehrung hierüber wird man in neueren Schriften (freilich nicht in alten) über Chemie finden, und da empfehle ich Gmelin's Handbuch der theor. Chemie, Berzelius's, Thenard's Werke, Schubarth's Chemie.

tel. In dieser Auflösung, die man zuerst durch Abdampfen vom Uebermaase der Säure befreien muss, entdeckt man das Gold durch Anwendung

1) von schwefelsauerm Eisenoxydul (gewöhnlichem Eisenvitriol); die gelbe Flüssigkeit (concentrirte Goldauflösung) wird fast undurchsichtig, grünlichblau, oder schwarz, und metallisches Gold kommt zur Oberfläche; bei grösserer Verdünnung wird die Flüssigkeit grünlichblau, und nach längerer Zeit setzt sich Gold in höchster Vertheilung als braunschwarzes Pulver zu Boden;

2) von Zinnchloridul (salzsaurem Zinnoxidul); concentrirte Goldauflösung wird beinahe schwarz, aber mehr braunschwarz gefällt; verdünnte Auflösung purpurfarben. Diess Reagens ist übrigens das empfindlichste und entschiedenste auf Gold, vorzüglich, wenn man es bei Verdünnung anwendet.

§. 138.

Hat man durch diese beiden Reagentien die Gewissheit von Gold, so schlägt man alles mit dem Eisensalze nieder und schmilzt das feinpulverige Gold vor dem Löthrohre zusammen.

§. 139.

Baryum.

Obgleich Remer behauptet, das Chlorbaryum sei durchaus nicht giftig *), und der kohlen saure Baryt

*) I. l. 667. „Allerdings ist es nicht zu läugnen, dass der salzsaure Baryt ein heftig wirkendes Medicament sei, allein für ein Gift kann man es nur in so fern erklären, als es zufällig, oder durch unbesonnene ärztliche Vorschrift, vielleicht in unmässiger Menge genommen worden ist.“ Cf. op. ejusd. p. 545. sub I., wo die Annahme wider-

sei völlig unwirksam, werde aber durch einen zufälligen Arsenikgehalt giftig, so beziehe ich mich auf unbezweifelte Beobachtungen, welche mir die Pflicht auferlegen, die Baryumverbindungen hier zu betrachten, weil sie giftig wirken und als Vergiftungsmittel schon beobachtet worden sind. Die Versuche von Orfila, Brodie und C. G. Gmelin will ich gar nicht einmal berücksichtigen. Was hat denn die Entdeckung des Strontians herbeigeführt? Die Unwirksamkeit des kohlsauern Strontians, da man es für kohlsaueres Baryt ansah, welches als Rattengift gebraucht wird! „Herr Parkes erzählt, dass er einen Schacht von kohlsauerm Baryt zu Anglezark in der Grafschaft Lancaster besucht habe; er erfuhr daselbst von Herrn Derbyshire, welcher Herr der Besizung ist, wo sich dieser Schacht befindet, dass demselben vor einigen Jahren drei Kühe, auf einmal gestorben waren, welche sich von ihrem Weideplatze verlaufen hatten; sie wurden wieder gefunden, indem sie an einigen Klumpen des Spathes leckten, welcher eben an der Mündung des Schachtes in grosser Menge lag. Man behauptete auch, dass es unmöglich sei, auf diesem Landgute Fiedervieh zu erhalten, weil diese Thiere den Baryt für weissen Sand hielten. Sie starben bestimmt, gleich den ersten Tag, nachdem sie auf das Landgut geschafft worden waren. Herr Parkes fügt gleichfalls folgende Nachricht aus Leigh's History of Lancashire hinzu: Es sind einige so verwegen gewesen eine Drachme auf einmal einzunehmen, namentlich eine gewisse James

stritten wird, das für ein Gift zu halten, was Unbesonnenheit und Unmässigkeit zum Nachtheil Anderer, oder ihrer selbst angewandt hat.

Barnes, Mutter und Kind, diese starben in ohngefähr neun Stunden. Die gleiche Menge tödtet in ohngefähr drei Stunden einen Hund.“ (Beck I. I. II. 834 f.). Und das Chlorbaryum wirkt noch heftiger: „Eine Gabe von etwa 70 bis 80 Tropfen einer gesättigten Auflösung erregte heftiges Purgiren und Erbrechen, Verlust der Muskelbewegung in den Gliedern und Kälte der Extremitäten, wovon der Patient sich nur nach längerer Zeit erholte. Eine Unze der Auflösung, welche aus Versehen statt Glaubersalz genommen wurde, erregte sogleich Erbrechen, Zuckungen, Schmerz im Kopfe und Taubheit, und eine Stunde, nachdem das Gift genommen war, erfolgte der Tod.“ (Beck II. 835 ff.).

§. 140.

Ich werde unter den Baryumverbindungen vorzüglich auf den kohlsauern Baryt und das Chlorbaryum Rücksicht zu nehmen haben; die andern Verbindungen sind entweder nicht giftig, wie der schwefelsaure Baryt, oder kommen viel seltener, selbst bei Chemikern, vor. Der kohlsaurer Baryt ist ein weisses Pulver und gleicht im Aeussern, bis auf die Schwere, völlig der weissen Kreide; der künstliche löst sich viel leichter in Säuren auf, als der natürliche, welcher auch in ganzen Stücken von nicht unbedeutendem Zusammenhang und splittrigem Bruche vorkommt. Auf der Kohle schmilzt er zu einer während des Glühens klaren, beim Abkühlen schnell undurchsichtig werdenden Glasperle, ohne die Kohlensäure abzugeben. In Wasser ist er eben so gut wie unlöslich. In Säuren löst sich aber der kohlsaurer Baryt unter Aufbrausen auf, der künstliche ziemlich leicht, der natürliche schwieriger. Man darf hierzu nicht völlig concentrirte Säure

anwenden, weil man sonst nicht die hinlängliche Menge Wasser darbietet, um das gebildete Chlorbaryum aufzulösen; das Chlorbaryum ist auch in concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich (S. 8 u. 59.). Das Chlorbaryum ist sehr leicht zu krystallisiren; man erhält vierseitige Tafeln, welche durch Abstumpfung der Ecken häufig rhombische Form annehmen. Dadurch unterscheidet sich das Chlorbaryum von allen andern Chlorverbindungen. Vor dem Löthrohre giebt es erst etwas Wasser ab, und die durchsichtigen Krystalle werden undurchsichtig und milchweiss; darauf kommt das Chlorbaryum in feurigem Fluss und wird leicht von der Kohle eingesaugt.

§. 141.

Das Chlorbaryum löst sich etwa zu 36 pCt. in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur auf; vom krystallisirten lösen sich 40 pCt. auf; in Alkohol ist es etwa zu $\frac{1}{100}$ auflöslich, und unterscheidet sich hierdurch vom Strontian und Kalk. Die gesättigte Auflösung des Chlorbaryums in Wasser verhält sich gegen die Reagentien auf folgende Weise:

Völlig reines (kohlenstofffreies) Aetzkali giebt einen Niederschlag, der sich in reinem ausgekochtem (kohlenstofffreiem) Wasser vollkommen wieder auflöst.

Aetzammoniak giebt gar keinen Niederschlag, wenn man kohlenstoffhaltige Luft abhält.

Kohlensäure Alkalien schlagen kohlenstoffhaltigen Baryt nieder, welcher in freier Kohlensäure auflöslich ist.

Eisenblausaures Kali erzeugt keinen Niederschlag, so wie die Auflösung nur mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser verdünnt ist; bei längerem Stehen bilden sich aber goldgelbe, oder auch etwas tiefer gefärbte Krystalle von eisenblausaurem Baryt.

Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoffammoniak lassen die Barytauflösung unverändert.

Schwefelsäure und schwefelsaure Salze trüben jede Barytauflösung noch bei einer Verdünnung mit 100,000 Th. Wasser; dieser Niederschlag ist völlig weiss und in keiner Säure auflöslich, ausser bei grösserer Concentration, in welchem Falle aber bei Verdünnung der schwefelsaure Baryt wieder zum Vorschein kommt.

§. 142.

Wegen der Bildung von schwefelsauerm Baryt, wenn eine Vergiftung mit Baryumverbindungen vorgefallen und eine ärztliche Behandlung noch eingetreten ist, könnte es einige Schwierigkeiten geben, den Baryt zu entdecken, ausserdem aber nicht. Bei dem unmittelbar nach genommenem Gifte erfolgenden Erbrechen wird noch das Chlorbaryum und der kohlen saure Baryt beinahe unverändert ausgeworfen werden. Denn unter diesen Umständen ist nicht so viel Schwefelsäure in Salzen (frei niemals) im Körper vorhanden, dass die ganze, die tumultuarischen Symptome hervorrufende Menge der Baryumverbindung dadurch zersetzt würde. Die Flüssigkeit wird also Chlorbaryum enthalten, was sich daraus ergibt, dass man einen einzigen Tropfen höchst verdünnter Schwefelsäure (so, dass sie keinen Geschmack mehr äussert) einfallen lässt; die geringste Trübung, die hier entsteht, zeigt eine Baryumverbindung an, vorzüglich wenn der Niederschlag in Salzsäure nicht auflöslich ist. Der kohlen saure Baryt befindet sich bei den festen Theilen, wird durch kochende verdünnte Salz- oder Salpetersäure leicht aufgelöst, und giebt eine Flüssigkeit, welche eben so geprüft wird, wie auf Chlorbaryum. Hat sich sonach die Ge-

genwart einer Baryumverbindung erwiesen, so halte ich es für das Beste, die Flüssigkeit, die man so gut als möglich geklärt hat, zum Sieden zu erhitzen und mit kohlen-sauerm Ammoniak zu versetzen. Den niedergefallenen kohlen-sauern Baryt sammelt man, entfernt durch hinlängliches Glühen alle noch anhängende organische Stoffe und das Ammoniak-salz, löst ihn dann in Salzsäure wieder auf, und bringt die Flüssigkeit zur gehörigen Consistenz, um Krystalle von Chlorbaryum zu erhalten, von denen man die ausgezeichnetesten aussucht und in eine Glasröhre einschliesst; die übrigen kann man in Wasser wieder auflösen und die oben angegebenen Versuche damit anstellen.

§. 143.

Wo aber durch eingegebene schwefelsaure Salze die Baryumverbindungen in schwefelsauern Baryt umgewandelt worden sind, da ist die Darlegung des Barytes schwieriger. Glücklicher Weise für den Chemiker kommt dieser Fall nicht leicht vor. Denn wo man schwefelsaure Salze als Gegenmittel giebt, da kennt man schon aus irgend einer Aussage, oder aus einer Untersuchung mit noch übrigem Gifte die Natur desselben. Man müsste hier sich erst von dem weissen Pulver so viel zu verschaffen suchen, als möglich, und nach einigem Glühen es mit kohlen-sauerm Natron auf obenbeschriebene Weise (§. 68.) kochen.

§. 144.

K a l i u m.

Von den Kaliumverbindungen hat man als Vergiftungsmittel das Oxydhydrat (Aetzkali), das kohlen-saure und das salpetersaure Oxyd (das kohlen-saure

Kali und den Salpeter) beobachtet. Da alle diese Verbindungen in ziemlicher Menge in den Körper eingeführt werden müssen, wenn sie auffallend schädlich wirken, oder gar den Tod herbeiführen sollen, so wird man von Seiten der erforderlichen Mengen nicht in Verlegenheit kommen. Man sollte sich jedoch üben, auch mit sehr kleinen Mengen eine vollkommen richtige Diagnose des Alkali's erlangen zu können. Das Aetzkali und das kohlen-saure Kali zeichnen sich durch eine sehr starke alkalische Reaction (Bräunen des Curcumapapieres) aus; beide sind in Wasser sehr leicht auflöslich, daher mit Wasser sehr leicht ausziehbar; das Aetzkali löst sich auch leicht in Weingeist auf. Säuren verbinden sich mit dem Aetzkali ruhig, mit dem kohlen-sauern Salze unter Aufbrausen, und es wird bei einem hinreichenden Zusatze von Säure die alkalische Reaction auf die Pflanzenfarben aufgehoben. Die Auflösung dampft man sodann zur Krystallisation ab. Es ist jedoch schwer vor Zerstörung der organischen Stoffe hinlänglich gute und ausgezeichnete Krystalle zu erhalten; man wird wohl thun, wenn man die klare Flüssigkeit zur Trockne abraucht und den Rückstand glüht; hierbei wird Salpeter, mag er erst gebildet worden, oder gleich anfänglich vorhanden gewesen seyn, zersetzt, welche Zersetzung ein Aufsprühen von einzelnen Funken, oder eine vollständige Verpuffung, wenn das Salz zum Glühen kommt, begleitet. Diese theilweise, oder allgemeine Verpuffung ist ein Beweis für die Gegenwart von Salpetersäure. Man braucht im Allgemeinen die Salzmasse nur bis zur vollständigen Verkohlung der organischen Substanzen zu erhitzen. Durch Auslaugen mit Wasser wird das Salz von den kohligen Stoffen,

die freilich wohl etwas Salz sehr hartnäckig zurückhalten können, geschieden. Hat man aber so lange und stark geglüht, bis alles wieder beinahe ganz weiss geworden ist, so bleibt nur Chlorkalium unverändert: der Salpeter hat sich in kohlen-saures Kali, das schwefelsaure Kali in Schwefelkalium umgewandelt. Man stellt durch Salpeter- oder Schwefelsäure, wenn man will, die anfänglichen Salze wieder her, und bringt sie nun zur Krystallisation. Der Salpeter giebt lange, der Länge nach gestreifte Prismen, das schwefelsaure Kali bei Weitem am häufigsten doppelt achtseitige Pyramiden; die Kante der Vereinigung ist gewöhnlich abgestumpft; die Krystalle des letztern Salzes verwittern nicht und besitzen eine ziemliche Härte. Die Mutterlauge und auch die concentrirte Auflösung der undeutlichern Krystalle benutzt man zu folgenden zwei Proben: Eine Auflösung eines Kalisalzes mit Platinsolution versetzt, giebt augenblicklich einen krystallinischen Niederschlag, bei Verdünnung erst bei starkem Umrühren oder Umschütteln. Mit einer concentrirten Auflösung von Weinsäure im Ueberschusse versetzt (mit etwa dem doppelten, dreifachen Volumen) entsteht ebenfalls ein krystallinischer, aber weisser Niederschlag, doppelt weinsaures Kali (Weinstein). Den Salpeter erkennt man an der Krystallisation; die Gegenwart der Salpetersäure an dem erwähnten Verpuffen, ferner an der S. 8. angeführten und beschriebenen Probe mit dem Goldblättchen; auch an den rothen Dämpfen, welche bei der Uebergiessung des Salzes mit concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme entbunden werden; die Base an den eben beschriebenen Versuchen.

§. 145. Ammonium.

Das ätzende, kohlen-saure und salzsaure Ammoniak sind auch als Vergiftungsmittel äusserst selten vorgekommen. Das ätzende und einfach kohlen-saure Ammoniak verrathen sich leicht durch ihren Geruch. Das doppelt kohlen-saure und mehr noch das salzsaure Ammoniak haben keinen Geruch; dagegen wird er stark und lebhaft entwickelt, wenn man das Salz mit Aetzkali (oder auch mit Aetzkalk) zusammen reibt. Das sich entwickelnde Gas bräunt Curcuma nur vorübergehend, so wie das ätzende und kohlen-saure Ammoniak in der wässerigen Auflösung. Sollte man in den Fall kommen, sehr kleine Mengen, die nicht mehr auf den Geruch wirken, auf eine bestimmte Art nachzuweisen, so rathe ich, folgende Methode zu befolgen: Man setzt zu einer dünnen Auflösung von schwefelsauerem Kupferoxyd so viel reines Aetzkali, dass die Flüssigkeit eben anfängt, alkalisch zu reagiren. Es wird hier Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe ausgeschieden, und hält sich, wenn die Flüssigkeit nicht gar zu sehr verdünnt ist, ziemlich lange Zeit schwebend. Eine Portion davon lässt man stehen, um die Flüssigkeit sich klären zu lassen und zu beobachten, ob sie völlig ungefärbt erscheint; zu einer andern Portion setzt man aber die Flüssigkeit, welche man auf einen Ammoniakgehalt prüfen will. Ist freies Ammoniak da, so wird dieses schon für sich Kupferoxydhydrat aufnehmen, und dadurch blau gefärbt werden; auch die kohlen-sauren Ammoniaksalze würden dasselbe thun, obgleich etwas schwieriger; das salzsaure Ammoniak hingegen muss erst zersetzt werden,

wenn diese Erscheinung sich zeigen soll; daher die Nothwendigkeit eines geringen Ueberschusses von Aetzkali bei der Kupferauflösung; die Salzsäure verbindet sich mit dem Kali zu Chlorkalium und Wasser, das dadurch entbundene Ammoniak löst Kupferoxyd auf. Uebrigens giebt das Ammoniak in den hier zu berücksichtigenden Formen bei nicht gar zu grosser Verdünnung mit Platinsolution einen ähnlichen Niederschlag, wie das Kali*).

§. 146.

Schwefelalkalimetalle.

Substanzen, welche man früher als die besten Gegengifte von Arsen und Quecksilberchlorid ansah,

*) Aber mit schwefelsaurer Alaunerde verhält sich das Ammoniak anders, als die Kaliallösung. Wenn der französische Uebersetzer von Remer's Chemie das Gegentheil behauptet hat, so fühle ich mich gedrungen, auf die Unrichtigkeit dieser Behauptung aufmerksam zu machen, damit dieselbe bei der nächsten Auflage dieses, der mancherlei grösseren oder geringeren Verstösse gegen chemische Erfahrungen ungeachtet, höchst schätzbaren Werks wieder gestrichen werde. Aetzammoniak und die kohlensaureren Salze geben nämlich in der Auflösung der schwefelsaureren Alaunerde permanente, d. h. im Ueberschusse des Fällungsmittels unlösliche Niederschläge; Aetzkali giebt aber einen im Ueberschusse leicht wieder auflöselichen Niederschlag! Schwefelsaures Ammoniak, was eigentlich gemeint zu seyn scheint, lässt selbst bei ziemlicher Concentration die Alaunerden-Auflösung anfangs unverändert, dahingegen beim schwefelsaureren Kali sogleich ein bedeutender Niederschlag von Kalialaun entsteht; erst bei einigem Stehen bilden sich Krystalle von Ammoniakalaun; sind aber die Auflösungen einigermaassen verdünnt, so erscheint kein Niederschlag; denn 100 Wasser nehmen bei gewöhnlicher Temperatur nur 7 bis 8 Kalialaun auf; dagegen wenigstens 12 bis 14 Ammoniak-Alaun. Für Kali ist Weinsäure empfindlicher; 100 Wasser lösen nur 4 bis 5 doppelt weinsaures Kali auf.

sind jetzt selbst als ziemlich starke Gifte anerkannt worden. Die Schwefelverbindungen der Alkalimetalle wirken, so wie der Schwefelwasserstoff, noch in kleinen Gaben tödtlich. Diese Gaben sind aber nie so gering, dass die Substanzen nicht mit der grössten Leichtigkeit erkannt werden könnten, und es ist schade, dass wir die in Betracht ihrer Giftigkeit hier überflüssige Empfindlichkeit der Reagentien nicht auf andere Substanzen, welche in viel kleineren Mengen auf das Leben zerstörend einwirken, als wir durch unsre Proben nach den jetzigen Erfahrungen nachzuweisen vermögen, übertragen können. Da ich die Kennzeichen von Kali und Ammoniak schon angegeben habe, und die Schwefelverbindungen dieser beiden Körper bis jetzt nur als Vergiftungsmittel beobachtet worden sind, so brauche ich mich hier nur darauf zu beschränken, die Kennzeichen derselben in der genannten Verbindung anzugeben.

§. 147.

Ich will hier von den äusseren Formen absehen; diese Gifte sind Arzneimittel, müssen sonach dem Arzte schon bekannt seyn, und würden leicht erkannt werden, wenn sie in reiner Gestalt Gegenstand gerichtlich-medicinischer Untersuchungen werden sollten. Da ich mir aber immer den Fall denke, der gerichtliche Arzt habe das Gift in einer Mischung mit organischen Stoffen aufzusuchen, so gehe ich sogleich zu den chemischen, hier brauchbaren Kennzeichen über. Unter diesen ist das auffallendste, dass sie, gewöhnlich schon in Zersetzung begriffen, einen starken, durchdringenden Geruch nach faulen Eiern verbreiten,

immer aber, wenn man etwas Salzsäure, oder verdünnte Schwefelsäure zusetzt *). Bei diesem Zusatz von Säuren fällt ein weisser, höchst feinpulveriger Körper nieder, welcher sich ganz wie Schwefel verhält. Den grössten Theil desselben kann man den Behörden übergeben. Für das sich entbindende Schwefelwasserstoffgas kann man alle Metallaufösungen, welche man im Reagentienkasten vor sich hat, benutzen. Man wendet dieselben auf folgende Weise an: Es werden Papierstreifen damit überstrichen und dann getrocknet. Man hat unterdessen eine kleine Portion von der zu untersuchenden Substanz in ein Medicinglas (4 bis 6 Unzenglas) gebracht und etwas verdünnte Schwefelsäure

*) Ich mache hier wieder auf einige kleine Irrthümer in Remer's Chemie aufmerksam, die aber gewiss auch dem französ. Uebersetzer zuzuschreiben sind. Denn der in den Büchern sehr „umsichtige“ Hr. Verfasser würde gewiss für die Ausdrücke: Schwefelkalien, Schwefelkali, Schwefelkalk, Hydrothionmetalle, die richtigen gefunden haben: Schwefel-Alkalimetalle, Schwefelkalium, Schwefelcalcium, hydrothionsaure Metall oxyde (wenn man diesen Unterschied von den Schwefelmetallen machen will). Er würde nicht angeführt haben

unter 1) „sie (die Schwefelkalien) verbreiten ohne Ausnahme bei der leisesten Berührung mit Feuchtigkeit den Geruch nach faulen Eiern;“ frisch bereitetes Schwefelkalium, auch altes Schwefelcalcium lösen sich in ausgekochtem Wasser zu einer geruchlosen Flüssigkeit auf, und entwickeln jenen Geruch nur, wenn eine Säure, auch die Kohlensäure der Luft, zersetzend einwirkt;

unter 2) „mit Metallsalzen bilden sie ohne Ausnahme farbige Niederschläge;“ Zink giebt nämlich einen weissen, nach gewöhnlicher Annahme also nicht farbigen Niederschlag; und beinahe sämtliche metallsaure Alkalien geben gar keinen Niederschlag; auch entbindet sich bei solchen Niederschlägen kein Schwefelwasserstoffgas.

darauf gegossen; man verschliesst dann die Flasche leicht mit einem Kork, nachdem man einige von den vorbereiteten Papierstreifen durch den Hals so eingebracht hat, dass sie nicht mit der Flüssigkeit in Berührung kommen können. Alle werden mehr oder weniger schwarz (braunschwarz, grauschwarz) gefärbt werden, und wohl auch einen metallischen Ueberflug erhalten. Man kann auch von der zu untersuchenden Flüssigkeit nach vollkommener Klärung geradezu zu den Metallaufösungen setzen: es werden schwarze Niederschläge erscheinen.

§. 148.

Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure.

Vorsätzliche Vergiftungen durch die Mineralsäuren kommen nicht leicht anders vor, als bei Selbstmorden, und unter denselben ist die Salpetersäure am häufigsten gebraucht worden, dieser zunächst die concentrirte Schwefelsäure, und mit der Salzsäure finde ich nur Einen Fall einer Vergiftung aufgezeichnet, wo dieses Mittel aus Versehen gegeben worden war. Andere Säuren mit einfacher Base sind (mit Ausnahme der arsenigen Säure) nicht beobachtet worden.

§. 149.

Die hier zu berücksichtigenden Säuren sind ausser der Berührung mit organischen Körpern und Stoffen so leicht zu erkennen, dass ich es für überflüssig halte, sie, wie es Remer gethan hat, in diesem Zustande weitläufig zu beschreiben. Freilich blieb diesem Gelehrten nichts weiter übrig, da er (S. 637.) behauptet: „im Magen und im Darmkanale

finde die Säure so viel Stoffe, welche sie zersetzen, oder sich mit ihr verbinden, dass man davon wenige Stunden nach dem Tode keine Spur mehr zu entdecken vermöge, es sei denn, dass sie salzige Verbindungen eingegangen sei, aus welchen sie sich wieder scheiden lässt.“ Dem ist aber nicht so! Wird kein Gegengift, d. h. kein die Säure sättigendes Mittel gebraucht, so wird die Säure sich jederzeit bestimmt nachweisen lassen, und nicht blos wenige Stunden nach dem Tode, sondern auch Tage, ja nach den neueren Versuchen von Orfila und Lesueur (Hecker's lit. Ann. d. ges. Heilk. 1828. Sept. p. 43.) lässt sich Schwefelsäure „noch nach Monaten und Jahren in den thierischen Gebilden constatiren,“ und Salpetersäure „selbst dann noch sehr leicht auffinden, wenn ein hoher Grad von Fäulniss eingetreten ist.“ Ich habe selbst der Section einer Frau, welche sich mittelst Vitriolöls ums Leben gebracht hatte, beigewohnt, welche erst den Tag nach dem erfolgten Tode vorgenommen wurde, wo aber dem ungeachtet die Instrumente ausserordentlich angegriffen wurden! Dass aber Remer Orfila's Werk, welches von demselben doch angeführt worden ist, nicht fleissiger benutzt hat, darüber, glaub' ich, kann man sich mehr wundern, als dieser Gelehrte sich über einen von ihm selbst beobachteten, in Hufeland's Journal mitgetheilten, und von Herrn von Klein übersehenen Fall einer Vergiftung durch Schwefelsäure wundert.

§. 150.

Ist mit einer Säure eine Vergiftung geschehen, so wird die den Darmkanal, vorzüglich dessen oberen Theil, innen auskleidende Haut Streifen Lakmuspapier, mit welchen sie in Berührung gebracht wird, stark

röthen, und Kreide, oder trockenes kohlen-saures Natron, darauf gestreut, wird ein starkes Aufbrausen herbeiführen. Nach diesen allgemeinen chemischen Anzeigen einer freien Säure legt man das ganze aufgehobene Stück des Darmkanales sammt dem Inhalte desselben in reines (Regen-) Wasser, rührt in der Kälte ein paar Mal um, und lässt nach einer halben Stunde die Flüssigkeit sich klären.

§. 151.

Um die Schwefelsäure darzuthun, hat Orfila ein Verfahren angegeben, welches sich darauf gründet, die Säure an Kalk zu binden, weil die Barytverbindungen auch die Schwefelsäure anzeigen, welche mit Kalk und Kali verbunden (oder überhaupt in Salzen) in der zu untersuchenden Flüssigkeit vorkomme. Er hat sein Verfahren vorzüglich da empfohlen, und die gewöhnlichen Methoden verworfen, wenn Weinessig der Gegenstand einer Untersuchung auf Schwefelsäure wird. Aber es sei mir erlaubt, darauf aufmerksam zu machen, dass Orfila's Methode mit Nichten blos die freie Schwefelsäure anzeigt, sondern auch zum wenigsten die in andern Salzen, als dem Gypse, vorkommende. Wenn zu Essig, welcher ein schwefelsaures Salz enthält, Kalk gesetzt wird, so bildet sich zuerst essigsaurer Kalk; aber essigsaurer Kalk selbst mit schwefelsauerem Kali zusammengebracht, giebt essigsaurer Kali und schwefelsauren Kalk. Freilich wird bei grosser Verdünnung kein Niederschlag entstehen, aber eben so wenig entsteht auch ein Niederschlag, wenn nur wenige Schwefelsäure vorhanden ist; denn der Gyps ist in 400 Theilen Wasser auflöslich! Eben so unbestimmt, also unbrauchbar, ist die Methode, welche

man in der preussischen Pharmacopöe bei Acetum (S. 4.) angeführt findet: Man soll den verdächtigen Essig zur Honigconsistenz abrauchen und der Destillation unterwerfen; verursache das Destillat in Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung, so sei Schwefelsäure im Essig gewesen. Es bildet sich nämlich schwefelige Säure bei Einwirkung der kohlenhaltigen organischen Substanzen auf die Schwefelsäure, und jene Säure wird noch in Spuren von Schwefelwasserstoff angezeigt: es fällt der Schwefel sowohl aus der Sauerstoff- als auch der Wasserstoffverbindung nieder, unter Bildung von Wasser. Thun aber salpeterige und Salpetersäure nicht gleiche Wirkung? Und ist das Destillat immer so klar und so durchsichtig, dass man ohne Schwierigkeit sein Verhalten zum Schwefelwasserstoffwasser beobachten kann? Man mag diesen Einwürfen auch Wichtigkeit absprechen, einiger Berücksichtigung sind sie auf jeden Fall werth; und schon die mit dieser Methode verknüpften Umständlichkeiten scheinen mir einen Vorwurf derselben zu bilden. Ich halte es für das Beste, die auflöselichen Baryumverbindungen anzuwenden, und nächst diesen die Bleisalze*). (S. No. 13. und 14. S. 58.).

*) Ich warne vor einem Irrthume in Remer's Chemie p. 638. unter b) wo es heisst: „Mit Auflösungen Barys, Kalks, Silbers und Quecksilbers in Säuren gemischt, so wie mit wässerigen Auflösungen des Kalks und Baryums in Wasser, bildet sie, auch im verdünntesten Zustande, weisse Niederschläge, welche sich in Salpetersäure nicht auflösen.“ Hätte der geehrte Herr Verfasser nur oberflächlich durchexperimentirt, was er geschrieben, oder neue Handbücher der theoretischen und angewandten Chemie nachgeschlagen, so würde er gefunden haben, dass die Gränzen der Verdünnung bei Kalk und Silber, innerhalb welchen ein weisser Niederschlag mit Schwefelsäure entsteht, sehr eng sind, vorzüglich beim Silber, und

Es erfolgt auch bei sehr grosser Verdünnung eines bestimmten Maases der auf angegebene Weise erhaltenen Flüssigkeit ein gleich grosser, beträchtlicher Niederschlag mit essigsauerem Blei, wie in der unverdünnten; ist das Gewicht beider Niederschläge, auf gleich grosse und ziemlich gleich schwere Filter gesammelt, nicht um mehrere Procente von einander verschieden, so kann man mit Gewissheit auf Schwefelsäure und auf die Abwesenheit von Salzsäure als Vergiftungsmittel schliessen, denn sonst würde sich Chlorblei bilden, welches wegen seiner Auflöslichkeit in Wasser, in der verdünnten Auflösung in bedeutend geringerer Menge zum Vorschein kommen würde. Salpetersaures Silber wird zwar eine Trübung, ja einen Niederschlag verursachen; aber dieser ist den Chlorverbindungen zuzuschreiben, welche in einer thierischen Flüssigkeit nie fehlen. Will man doch mehr Beweise für Schwefelsäure, so kann man die Säure an Basen binden und ein paar Salze darstellen; ausgezeichnet sind das Kalk- und das Kalisalz! Um das erstere darzustellen, versetzt

dass man beim Quecksilber zwei Oxydationsgrade zu unterscheiden habe, was auch hier von Wichtigkeit ist zu berücksichtigen, da die Oxydsalze nur bei sehr grosser Concentration gefällt, die Präcipitation der Oxydsalze aber noch bei ziemlicher Verdünnung bemerkbar ist. Ich füge hier gleich noch ein paar andere Kleinigkeiten bei, die vielleicht nicht der Mühe werth wären zu erwähnen; zuerst unter a) wird gesagt: in concentrirter Gestalt hat sie, nach Verhältniss ihrer Oxydation, entweder eine braune Farbe, oder ist wasserhell! soll wohl heissen Concentration? Es kommt der nämliche Schreibfehler auch S. 639. vor. Unter c) „Mit den Kalien und Erden geht sie salzige Verbindungen ein, welche von andern Säuren nicht zerlegt werden,“ nur wahr, wenn hinzugesetzt wird auf wasserm Wege

man eine Portion der Flüssigkeit mit Kalkwasser, und entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, so dampft man langsam ab; bald werden sich ganz kleine Nadeln ausscheiden! Dampft man zu gleicher Zeit ein gleich grosses Maas der Flüssigkeit, als welches man mit Kalkwasser versetzt hatte, für sich langsam ab, und es kommen hier keine Gypsnadeln zum Vorschein, so ist diess ein neuer Beweis für freie Schwefelsäure. Sättigt man einen Theil der Flüssigkeit mit Kali, und raucht langsam ab, so wird man auch hier leicht Krystalle erhalten; wenn aber organische Stoffe die Krystallisation erschweren, oder man hat Essig zu untersuchen, so raucht man bis zur starken Syrupsconsistenz ab, und behandelt den Rückstand mit heissem Weingeist. Das gebildete schwefelsaure Kali wird dann in den unlöslichen Theilen sich vorfinden. Von den Krystallen dieser beiden Salze legt man den Behörden deutliche Exemplare vor,

§. 152.

Wenn sich aber, trotz der saueren Reaction, nur wenig Schwefelsäure finden, auch Blei- und Silberauflösung nur unbedeutend reagiren sollten, und wenn um die Lippen, oder im Innern des Mundes des Leichnams sich gelbe Flecken zeigten, so könnte man auf Salpetersäure schliessen; vorzüglich wenn sich der Geruch dieser Säure bemerklich machte. Die Salpetersäure wird aber auf die Weise entdeckt, welche, wenn ich nicht irre, von Wollaston zuerst gelehrt worden ist, und die ich schon bei der Schwefelsäure als Reagens (S. S. 8.) angegeben habe. Sie gründet sich darauf, dass reines Gold sowohl von reiner Salzsäure, als auch von reiner Salpetersäure nicht aufge-

löst wird, dass aber, so wie Spuren von der einen in der andern von jenen beiden Säuren vorkommen, dieselbe sogleich das Gold angreift und auflöst; das Gold aber kann in seinen geringsten Spuren in einer Auflösung nachgewiesen werden (S. S. 148.). Erkennt man auf diese Art die Gegenwart der Salpetersäure, so sättigt man einen Theil der Flüssigkeit in der Wärme mit kohlenauerem Natron, einen andern mit Kali, und raucht bis zur Krystallisation ab. Im ersten Falle erhält man stumpfe rhombische Krystalle (den sogenannten cubischen Salpeter) im letzteren lange prismatische, der Länge nach gestreifte Krystalle (gemeinen Salpeter). Beide Salze reagiren nach ein paar Mal wiederholter Krystallisation nicht alkalisch; wenn man etwas davon auf der Löthrohrkohle so erhitzt, dass die Kohle zum Glühen kommt, so entsteht ein lebhaftes Verpuffen, und die Stückchen Salz werden umhergeworfen. Man kann auch ein kleines Korn des Salzes in einer Glasröhre zum Fluss bringen und einen Kohlensplitter darauf fallen lassen; der Rückstand nach der Verpuffung reagirt stark alkalisch. Hat man ausser den nöthigen Krystallen beider Salze für die Behörden noch hinlängliches Material, so kann man

eine Portion davon mit concentrirter Schwefelsäure in einer Glasröhre übergiessen, es werden sich rothe Dämpfe entwickeln;

eine andere Portion des Salzes in Wasser auflösen, und diese Auflösung ebenfalls mit ein paar Tropfen Schwefelsäure versetzen; bringt man die Flüssigkeit mit etwas weisser Seide in Berührung, so wird sie gelb gefärbt. Die beiden letzten Versuche sind aber im Ganzen überflüssig.

§. 153.

Oxalsäure. — Blausäure.

An diese Säuren will ich sogleich noch zwei Säuren anschliessen, obgleich die eine organischer Natur ist, und über die andere weiter nichts zu sagen wäre, als: man brauche den Geruchssinn und berücksichtige die Symptome, welche vor dem Tode vorhergingen! Da aber die erstere unter den organischen Körpern einzeln da steht, so dass es nicht wohl gethan wäre, wegen dieser einzigen Säure von Neuem die allgemeinen Charaktere der Classe zu wiederholen, die letztere in den Schriften über diesen Gegenstand so abgehandelt ist, als wäre es eben so leicht, sie gerichtlich nachzuweisen, wie Arsen, so fühle ich mich gedrungen, jene hierher zu ziehen, und dieser einige Bemerkungen zu widmen.

§. 154.

Die erste von diesen beiden Säuren ist die Oxalsäure. Nur durch Verwechslung mit Bittersalz sind Vergiftungen damit vorgekommen, und fast einzig und allein in England. Sind keine Gegenmittel gebraucht worden, und kann die Section des Verstorbenen rasch genug angestellt werden, so ist es nicht schwierig, dieses Gift ganz unbezweifelt nachzuweisen. Saure Reaction und der Stärke derselben nicht entsprechende Anzeigen der drei betrachteten Säuren machen es zur Pflicht, die Untersuchung weiter auszudehnen. Man kann aber schon auf diese Säure schliessen, wenn man bei einem Ansehen des Magens und seines Inhaltes, als sei eine concentrirte Säure zugegen gewesen, in der geklärten

Flüssigkeit ein Missverhältniss zwischen den Niederschlägen durch Chlorbaryum und durch Kalkwasser bemerkt; wenn der Kalkniederschlag gesammelt, getrocknet und gelinde geglüht, stark alkalisch reagirt; mit destillirtem Wasser ausgekocht, keine, Chlorbaryum stark trübende Flüssigkeit giebt, und mit Salzsäure übergossen wohl kohlen-saures, aber kein Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

§. 155.

Um den Behörden, wenn sie es verlangen, einen Beweis für die Oxalsäure zu geben, kann man die klare Flüssigkeit mit essigsauerm Blei versetzen, den erhaltenen Niederschlag durch vorsichtiges Waschen mit kaltem Wasser und Alkohol etwas zu bleichen suchen, und dann mit Schwefelwasserstoff zerlegen. Die erhaltene Flüssigkeit theilt man in zwei Theile, raucht den einen vorsichtig und langsam ab, um Krystalle von Oxalsäure zu erhalten, den andern versetzt man so mit Kali, dass die Flüssigkeit noch bedeutend sauer reagirt, und bringt sie ebenfalls unter die günstigen Umstände, um daraus Krystalle vom doppelt oxalsauern Kali zu erhalten. Hätte man zu viel Kali angewandt, und wollten keine ausgezeichneten Krystalle sich zeigen, so setzt man der concentrirten Flüssigkeit etwas Salzsäure zu: es wird bald ein krystallinisches Pulver sich ausscheiden, welche das gesuchte Salz ist. Die Säure krystallisirt in langen sechsseitigen Säulen und verbrennt ohne Rückstand; das genannte Kalisalz krystallisirt in Parallelopipedon, und giebt im Feuer eine Kohle, welche leicht verbrennt und kohlen-saures Kali zurücklässt.

§. 156.

Auf solche Weise die Oxalsäure nachzuweisen ist jedoch nur möglich, wenn die Section rasch genug vorgenommen wird. Lebt aber der Vergiftete noch einen oder mehrere Tage, so verschwindet sie so, dass es unmöglich wird, sie aufzufinden; dasselbe ist der Fall, wenn die Section zu lange aufgeschoben wird.

Man hüte sich in einem solchen Falle die dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Salpetersäure oder Chlorine entfärben zu wollen. Durch beide Mittel wird die Oxalsäure rasch genug zersetzt, dass, ehe die Flüssigkeit die erwünschte Helligkeit und Klarheit erhält, nichts mehr davon vorhanden ist. Das einzige hier anwendbare Entfärbungsmittel ist die Kohle.

§. 157.

Recht sehr fühle ich mich aber in Verlegenheit, da ich die Mittel angeben soll, die Blausäure gerichtlich-chemisch nachzuweisen. Wenn ich aus 10 Compendien auf Treue und Glauben der Verfasser derselben Auszüge machen wollte, um mein eilftes daraus zu schreiben, so wäre nichts leichter; ich würde etwa sagen: Man versetze die Flüssigkeit entweder wie sie ist, oder das Destillat derselben mit ein paar Tropfen Aetzkaliauflösung, lasse einige Zeit lang stehen, füge sodann ein paar Tropfen einer Eisenvitriolauflösung hinzu, und wenn das mit niederfallende Eisenoxydul-oxyd die blaue Färbung des Niederschlages verstecken sollte, so füge man Salzsäure hinzu, welche das Eisen aufnehmen und das gebildete Berlinerblau zum Vor-

schein kommen lassen wird (Buchner l. l. p. 181 f.). Oder man versetze die im Magen befindlichen Materien mit Schwefelsäure bis zum starken Vorwalten, und destillire bis zur Trockne (!). Die im Destillate befindliche Blausäure soll man mit Aetzkali sättigen, und dann Auflösungen von schwefelsaurem Eisen, salpetersaurem Kupfer, schwefelsaurem Zink und Bittersalz versetzen; da werde bei Gegenwart von Blausäure in der ersten ein blauer, in der zweiten ein brauner, in der dritten ein weisser, und in der letzten gar kein Niederschlag entstehen (Herbstädt im Orfila l. l. Bd. III. S. 219. und daraus in Remer's Chem. 645.). Oder „ist man im Besitze einer grösseren Menge der einigermaassen concentrirten Säure, so kann man sie an folgenden Merkmalen erkennen: a) am Geruche. b) Sie zerlegt alle metallischen Salze, und scheidet aus der Mehrzahl einen farbigen Niederschlag ab; doch gehört dazu die Theilnahme eines (Al)kali, also die Wirkung doppelter Wahlverwandtschaft; namentlich α) das Eisen berlinerblau; β) das Kupfer braun; γ) das Silber weiss, am Lichte bräunlich werdend; δ) das Quecksilber weiss. c) Sie verbindet sich mit dem Kali zu einem krystallisirbaren, in Wasser auflöslichen, luftbeständigen Salze von gelber Farbe, wegen des in ihm zurückgebliebenen Eisens.“ (Eigenthümlicher Zusatz von Remer, dessen Chemie. S. 646.)

Hätte ich auf solche Weise noch ein paar andere Autoren zusammengetragen, ihre Vorschläge, auf ihren Namen hin, erzählt, ich glaube mit Zuversicht, einige meiner Leser würden nicht eine Miene verziehen, und würden glauben, alle diese Methoden könnten

durchaus nicht fehlen und ungeübtere Praktiker würden, die Achseln zuckend, den ungünstigen Erfolg ihrer Versuche, wenn sie bescheiden genug wären, lieber ihrer Ungeschicklichkeit, als den grossen Namen der Schriftsteller zuschreiben. Ich habe aber Versuche wirklich angestellt, und das Ergebniss derselben sei mir erlaubt, hier mitzuthellen.

§. 158.

Bemerkt man den Geruch nach bitterm Mandeln, so ist es allerdings das Beste, durch Destillation die Blausäure von den organischen Stoffen zu scheiden. Zu diesem Ende rührt man den Inhalt etwa mit der drei- bis vierfachen Umfangsmenge gemeinen Wassers zusammen; man kann auch Schwefelsäure zusetzen, aber nicht „so, dass sie stark vorwaltet“ (H.); auch hüte man sich, bis zur Trockne (H.) zu destilliren; bei stark vorwaltender Schwefelsäure dürften hier so viel Zersetzungen vor sich gehen, dass die Blausäure ganz davon ginge; es ist schon vollkommen hinlänglich, wenn man, wie Buchner vorschreibt, nur eine kleine Menge (etwa $\frac{1}{2}$ Drachm.) Schwefelsäure zugemischt und nur die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt. Diese Flüssigkeit, welche, wenn wirklich Blausäure vorhanden war, den Geruch nach bitterm Mandeln viel deutlicher und stärker zeigen wird, als die Stoffe zeigten, von welchen man dieselbe durch Destillation getrennt hat, mit Aetzkali zu versetzen, wie Buchholz angiebt, finde ich nicht rathsam, indem die Blausäure zersetzt wird, wenn sie mit sehr viel Kali stehen bleibt; die Säure gar mit Aetzkali zu sättigen, wie es Hermbstädt fordert, ist in Praxi

nicht wohl möglich, wenn man nämlich mit Spuren von Blausäure zu thun hat, und wenn man ein unglücklicher Weise erhaltenes Uebermaas von Aetzkali nicht wieder mit der blausäurehaltigen Flüssigkeit versetzen kann, bis der gewünschte Punkt getroffen ist. Recht wünschenswerth, ja nothwendig wäre es übrigens gewesen, anzugeben, woran man den Punkt der Neutralität zu erkennen vermöchte. Ich habe folgende zwei Methoden am brauchbarsten gefunden. Die zu untersuchende Flüssigkeit versetzt man mit ein paar Tropfen einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, und nach starkem Umschütteln mit so viel Aetzkali, als nöthig ist, um einen dunkel gefärbten, beinahe schwarzen Niederschlag eben erscheinen zu lassen; man muss hier tropfenweise die Aetzauflösung zusetzen, und nach jedesmaligem Einbringen des Aetzkalis tüchtig umschütteln. Man nimmt den Versuch am besten in einem Medicinglase vor, welches man mit einem Korke verschliessen kann. Der im Anfange entstehende olivengrüne Niederschlag wird sich bei dieser Behandlung in eine gelbe Trübung verwandeln, wenn das Eisensalz etwas an der Luft gelegen hat; frisch bereitetes schwefelsaures Eisenoxydul giebt beim ersten oder zweiten Tropfen schon den gewünschten Niederschlag. Ist viel Blausäure zugegen, so muss man mehr Aetzkali zusetzen, wenn ein Niederschlag entstehen soll. Hierbei verschwindet der Geruch nach bittern Mandeln, wenn man reine Blausäure vor sich hatte: bei der Aqua Laurocerasi und Amygdalarum amar. aber wird er nur schwächer und verschwindet (zum wenigsten nach drei bis vier Tagen) nicht vollständig. Nach ein paar Stunden, während welcher

Zeit das Glas mehrere Male umgeschüttelt worden ist, bringt man unter stetem Umschütteln eben so vorsichtig, wie das Aetzkali, verdünnte Salzsäure zur Flüssigkeit; bei geringen Mengen Blausäure wird dann der Niederschlag erst gelblich, dann grünlich, und jetzt setzt sich nun bei einiger Ruhe (bei sehr geringen Mengen, etwa bei 1 Theil der Vanquelin'schen Blausäure mit 500 Theilen Wasser, erst nach 24 Stunden) ein blaues Pulver fest an das Glas an; oft wird dieses erst sichtbar, wenn man die Flüssigkeit abgiesst und das Glas einige Zeit an der Luft stehen lässt. Hat man es mit der Salzsäure so getroffen, dass die Flüssigkeit gerade neutral ist, so erhält man eine blaue oder bläuliche Flüssigkeit, nicht anders, als wenn man eine sehr dünne Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vor sich hätte.

§. 159.

Eine andere bei einiger Menge von Blausäure brauchbare Methode ist folgende. Man versetzt die Flüssigkeit erst mit ein paar Tropfen einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und mit Aetzkali, wie ich schon angegeben; nachdem aber der Geruch nach Blausäure verschwunden ist (oder auch sogleich), fällt man alles Eisen mit Aetzkali, das man so vorsichtig, als möglich, zusetzt, um keinen Ueberschuss davon zu bekommen. Die filtrirte Flüssigkeit theilt man in zwei Theile: zu der einen Portion setzt man einen Tropfen einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyduloxyd, zur andern einen Tropfen einer Auflösung von Kupferoxyd. Die Eisenauflösung giebt einen um so dunkler blau gefärbten Niederschlag, je vollständi-

ger das Eisen oxydirt ist, oder sich in einer dem Oxyde proportionalen Verbindung befindet; die Kupferauflösung einen braunrothen Niederschlag. Die letzte Flüssigkeit ist empfindlicher, denn sie giebt noch einen Niederschlag, wenn mit der Eisenauflösung bloß eine Färbung erscheint. Das Eisen ist durchaus nothwendig, wenn mit Kupferauflösung der rothbraune Niederschlag entstehen soll: wenn man, wie H. angiebt, reines blausaures Kali zu einer reinen Kupferauflösung setzt, so erhält man gelblichweisse, oder grünliche Flocken! Noch unrichtiger ist aber, was Remer unter b) (s. oben) angegeben: erstlich wird beinahe kein Metallsalz durch Blausäure zersetzt, und zweitens giebt die Mehrzahl keine farbigen Niederschläge. Was unter a) angeführt ist, ist zu allgemein, wenn auch angegeben wäre, dass der Niederschlag nur durch doppelte Verwandtschaft erfolgte; denn die Eisenoxysalze und die dem Oxyde proportionalen Verbindungen geben mit reinen blausauren Alkalien rothe Niederschläge mit dem Oxyd-Oxydule einen blauen, mit dem Oxydule einen weissen, an der Luft blau werdenden Niederschlag; über die Angabe unter β) habe ich schon gesprochen; die Angabe unter γ) und δ) gilt nur von eisenblausaurem Kali. Endlich ist auch Alles unter c) angegebene unrichtig; abgesehen, dass unbegreiflich ist, wie das Eisen zurückgeblieben seyn soll, giebt die Blausäure mit Aetzkaliauflösung versetzt eine immer nach bittern Mandeln riechende, farblose Flüssigkeit, welche in so fern der Krystallisation unfähig ist, als sie durch die Kohlensäure der Luft zersetzt, und beim Abrauchen in Kohlensäure, Ammoniak und Kali zerfällt.

§. 160.

Den Behörden übergibt man die mit der Eisenauflösung versetzte Flüssigkeit, wenn sie nur gefärbt ist, oder einen sehr geringen Niederschlag enthält; im letztern Falle auch die mit der Kupferauflösung geprüfte Flüssigkeit. Sind hinreichende Niederschläge gewonnen worden, so werden sie auf kleine Filter gesammelt, und auf denselben den Behörden vorgelegt.

§. 161.

P h o s p h o r.

Wenn eine zweite Vergiftung durch Phosphor vorkommen sollte, so hätte man auf den Geruch nach Knoblauch oder faulen Fischen und auf das Leuchten des Inhaltes des Darmkanales im Dunkeln Acht zu geben. Dann könnte man die Stoffe mit Salpetersäure auskochen, um den Phosphor in Phosphorsäure umzuwandeln. Schon vor dieser Behandlung mit Salpetersäure würde der Magen und dessen Inhalt mehr als gewöhnlich saure Reaction zeigen. Die Phosphorsäure charakterisirt sich durch einen eigelben Niederschlag mit Silbersolution, ohne einen gelben, in Ammoniak auflösblichen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zu geben; durch einen weissen, in Salpetersäure leicht und ohne Aufbrausen lösbaren Niederschlag mit einer Bleiauflösung, welcher auf der Kohle vor dem Löthrohre ohne zu rauchen, und sich zu reduciren*) zu einer im Glühen farbelosen,

*) Da die Bleiauflösung auch mit organischen Substanzen und durch die Schwefelsäure in den immer vorhandenen schwe-

durchsichtigen Perle zusammenfließet, die während des Abkühlens krystallisirt und dabei auf einen Augenblick von selbst wieder ins Glühen kommt. Ein paar solche Perlen könnten den Behörden übergeben werden.

§. 162.

J o d i n e.

Die Jodine und deren Verbindungen scheinen nicht tödtlich zu wirken, wenn sie in kleinen Gaben, selbst bis zu 3 bis 4 Gr. auf einmal gegeben werden; lang fortgesetzter Gebrauch aber führt Abzehrung herbei. Da wir im Stärkemehl ein sehr empfindliches Mittel besitzen, seine Gegenwart zu entdecken, selbst bis zu einem $\frac{1}{100}$ Gr., so sind diese Andeutungen wohl hinlänglich, um dieses Capitel zu absolviren, besonders da eine eigentliche Vergiftung durch dieses Mittel noch nicht bekannt geworden ist. Die Verbindungen müssen mit Chlorine oder einer Säure zersetzt werden, wenn die Wirkung auf Amylum zum Vorschein kommen soll. Das mit Jodine blau, oder violett gefärbte Stärkemehl, was man den Behörden übergibt, muss gut verschlossen aufgehoben werden, sonst verfliegt die Jodine in kurzer Zeit und lässt das Stärkemehl farblos, oder mit grauer Farbe zurück.

§. 163.

G a s a r t e n.

Gasarten, welche man in Büchern über gerichtliche Medicin oder Chemie sehr gewöhnlich unter den Giften

felsauren Salzen niedergeschlagen wird, so wird von Seiten dieser Verbindungen eine Reduction erfolgen; das phosphorsaure Bleioxyd bleibt aber unverändert.

aufgeführt findet, sind, so viel ich zum wenigsten sehen kann, bis jetzt noch nicht eigentlich Gegenstand gerichtlicher Untersuchungen geworden. Und wäre auch irgend einmal eine vorsätzliche Vergiftung mit einer Gasart ausgeübt worden, so wäre es für den Chemiker so gut wie unmöglich, die Natur derselben auszumitteln. Denn das Gift ist lange schon verfliegen, ehe man darauf denkt, Versuche damit anzustellen. Ich bin also überhoben, mehr Worte davon zu machen.

Organische Gifte.

§. 164.

Schon in den letzten Abschnitten über die anorganischen Gifte habe ich auf einige für den gerichtlichen Chemiker nicht zu erörternde Punkte aufmerksam gemacht. So wie derselbe aber auf das Feld der organischen Chemie heraustritt, kann man nach seinem jetzigen gewöhnlichen Zustande annehmen, dass kein für die Gerichtsbehörden hinlänglich ausser Zweifel gesetztes Ergebniss sich werde erlangen lassen; ja ich behaupte sogar, dass es auch der Natur der Sache und ihrer Untersuchung nach selbst einem geschickten und mit den passenden Manipulationen vertrauten Chemiker durchaus nicht zur Schande gereichen würde, gerichtliche Gewissheit nicht erlangen zu können. Da von allen organischen Substanzen, welche ihrer Giftigkeit wegen am bekanntesten sind, das Opium und das aus ihm darstellbare Morphinum an der Spitze stehen,

und da über diese Substanzen, in wie weit sie sich wiederfinden lassen, Versuche anzustellen, der Castaing'sche Process Veranlassung gegeben hat, so halte ich mich verpflichtet, die Hauptsache über diesen Punkt anzugeben, erkläre aber nochmals, dass zur gerichtlichen Ausmittlung derselben aus dem bei der Section sich vorfindenden Inhalte des Darmkanales mehr als die gewöhnliche Geschicklichkeit in Anstellung der Versuche, und eine ziemliche Kenntniss der organischen Chemie durchaus erforderlich sei, damit bei unvorhergesehenen Abweichungen diesem gemäss die Versuche abgeändert werden können.

§. 165.

Morphium und Opium.

Um das Morphium auszumitteln, muss man denselben Weg verfolgen, wie zur Darstellung dieses Pflanzenstoffes aus dem Opium selbst. Dieser Weg zerfällt aber in zwei Stadien; im ersten erhält man das Morphium roh, verunreinigt mit Opian und mit Farbestoff; im zweiten, dem bei Weitem schwierigeren Stadium hat man die Reinigung des rohen Morphiums vorzunehmen. Auf gleiche Weise also ist das Morphium auch in gerichtlichen Fällen darzustellen. Die Methoden, welche man befolgen könnte, sind etwa folgende.

§. 166.

Da die thierischen Stoffe, welche in einer Flüssigkeit, wie man sie hier erhält, vorkommen können, fast durchgängig durch essigsaures Blei fällbar sind,

nicht aber das Morphium, es mag nun rein, oder an eine Säure gebunden zugegen seyn, so versetzt man den völlig klaren wässerigen Auszug des Inhaltes des Darmkanales so lange mit einer Auflösung von essigsäurem Blei, als noch ein Niederschlag entsteht; wobei man besonders zu Ende der Fällung vorsichtig, tropfenweis und nur nach jedesmaligem starkem Umrühren das Fällungsmittel zusetzt. Ist auf solche Weise die Fällung vollendet, so lässt man die Flüssigkeit sich klären, giesst sie klar ab, und bringt den Rückstand auf ein linnenes Seihezeug, übergiesst den Rückstand nach vollständigem Abtropfen ein paar Mal mit Wasser, und presst die Flüssigkeit zuletzt aus. Diese enthält nun neben mehreren Alkalisalzen auch das Morphium: ausserdem noch eine kleine Portion des essigsäuren Bleies, welches man aber durch Schwefelwasserstoff-(Gas oder Wasser) zersetzt; den überschüssigen Schwefelwasserstoff entfernt man durch Kochen. Die Salzflüssigkeit bringt man nun durch sehr vorsichtiges Verdampfen auf ein kleineres Volumen und kann dann das Morphium durch Aetzammoniak fällen, oder auch das essigsäure Morphium in Krystallen zu erhalten suchen, wenn das Gift in namhafter Menge zugegen wäre. Spuren davon wird man jedoch schwerlich auf diese Weise auffinden können. Ist es in so geringer Menge zugegen, dass auch bei grösser Concentration der Flüssigkeit kein, oder ein sehr spärlicher Niederschlag entstände, so könnte man zu einigen Eigenschaften des Morphiums seine Zuflucht nehmen, welche so markirt sind, dass sie auch an sehr kleinen Mengen desselben bemerkt werden können Galläpfelinctur übergehe ich hier absichtlich: die Ver-

bindung des Gerbestoffs^{*)} mit dem Morprium ist in Weingeist leicht auflöslich; setzt man also nicht gerade die Menge Galläpfelinctur zu, welche den erforderlichen Gerbestoff enthält, so wird der Niederschlag im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht wieder aufgelöst; überdem, was wichtiger ist, könnte ja das Bleisalz nicht alle thierische Substanz gefällt haben, und diese nun durch die Galläpfelinctur präcipitirt werden. Bezeichnender ist die Salpetersäure und nach Robinet's Versuchen das Doppelt-Chloreisen (Eisenchlorid). Jenes Mittel färbt das Morprium im concentrirten Zustande erst roth, dann gelb; jedoch muss man auch hier vorsichtig seyn, indem etwas Aehnliches beinahe alle stiskstoffhaltige Substanzen zeigen. Das Chloreisen wird mit Morprium und dessen Salzen blau gefärbt, gerade so, als wäre Blausäure zugegen; hierbei darf jedoch keine freie Säure obwalten: daher wäre es gut, die Eisenauflösung vor dem Versuche so lange mit Aetzammoniak zu versetzen, bis eben ein Niederschlag entsteht; die vom Niederschlagé abgegossene oder filtrirte Flüssigkeit wendet man zu Versuchen an; auch Alkohol soll diese Veränderung der Farbe verhindern, freies Alkali hingegen begünstigen.

§. 167.

Eine andere Methode wäre, einen Auszug des Darminhaltes mit verdünnter Schwefelsäure zu veran-

*) Wenn Remer diese Substanz Gerbsäure nennt (l. l. 657 f.), so scheinen diesem Gelehrten die Charaktere unbekannt zu seyn, welche eine Säure und ein Salz bezeichnen; ich verweise auf neuere Lehrbücher der Chemie.

stalten. Durch Digestion mit dieser Säure werden viele thierische Stoffe unlöslich gemacht, aber bei Weitem nicht so allgemein gefällt, als durch die Bleiauflösung. Die Flüssigkeit kann man auf verschiedene Weise behandeln, um das Morphinum daraus zu erhalten. Man kann sie mit kohlensaurem Ammoniak sättigen, um zu verhindern, dass beim Einengen der Flüssigkeit, welchen Process man zunächst vorzunehmen hat, die Schwefelsäure im freien Zustande auf das Morphinum zersetzend einwirke, und nachdem sie hinreichend concentrirt ist, das Morphinum mit Aetzammoniak fällen. Oder man kann auch die schwefelsaure Flüssigkeit mit Aetzkalk versetzen, bis alle saure Reaction verschwunden ist; und den entstandenen Niederschlag mit Alkohol auskochen. Dieser würde das aufgenommene Morphinum beim Abrauchen, oder Abkühlen fallen lassen.

§. 168.

Noch eine andere Methode ist, den Inhalt des Darmkanales zur möglichsten Trockenheit zu bringen und mit Alkohol auszuziehen. Die wenigen thierischen Stoffe, welche hier in Auflösung gehen würden, fällt man mit Galläpfeltinctur; hier bleibt, wie schon angegeben, die Verbindung des Gerbestoffes mit dem Morphinum im Weingeiste aufgelöst. Nach Entfernung des Bodensatzes scheidet man den Gerbestoff durch dünne Leimauflösung in Wasser, wobei man ein Uebermaas davon sorgfältig vermeiden muss. Die alkoholische Auflösung behandelt man, wie oben schon angeführt ist. Diese Methode ist jedoch am allerwenigsten praktisch.

§. 168.

Das Opium kann in so fern erkannt werden, als es Mekonsäure enthält, welche sowohl in reiner Gestalt, als in Salzen, Eisenoxydsalze mehr oder weniger tief blutroth färbt. Aus den Versuchen Vogels geht hervor, dass die Säure noch empfindlicher für Eisenoxydauflösungen ist, als das eisenblausaure Kali. Dabei müssen jedoch die Flüssigkeiten möglichst neutral seyn, indem Alkalien und Mineralsäuren die rothe Färbung zum Verschwinden bringen.

§. 169.

Somit wäre ich schon am Ende der organischen Chemie, in wie weit sie hier zu berücksichtigen ist. Denn die andern basischen Stoffe des Pflanzenreiches hier anzuführen, ist, meiner Ansicht nach, völlig nutzlos, also überflüssig. Ich müsste entweder wegen der grossen Zunahme, welche dieses Capitel gehabt hat, eben so oberflächlich seyn, wie es Remer gewesen ist, und dann könnte es den Anschein haben, als beabsichtigte ich mehr die Vermehrung meines Buches, als des Nutzens meiner Leser, oder ich könnte weitläufig und gründlich genug die Eigenschaften der einzelnen giftigen Pflanzenstoffe aufzählen, so, dass der gerichtliche Chemiker, im Falle einer Vergiftung mit einem derselben, eine hinlängliche Anleitung zu seiner Ausmittlung in meinem Buche fände. Aber auch das wäre unnöthig: denn die Stoffe sind so selten dargestellt worden, dass manche derselben beinahe nur von ihren Entdeckern gesehen, ich will nicht sagen bloss vermuthet, worden sind.

§. 170.

Desgleichen etwas Weiteres über den Alkohol zu sagen, und über das Wurstgift hinzuzufügen, halte ich für unnöthig. Denn von jenem wirkt nur das Uebermaas tödtlich; es wird sich also im Magen, oder dem Ausgebrochenen noch genug davon vorfinden, dass man eine Portion durch Destillation gewinnen könnte. Und über das andere besitzen wir noch keine Arbeit eines Chemikers, welche die Ursache der Giftigkeit der Würste auf dem Wege der Erfahrung dargethan hätte. Was wir darüber besitzen, sind Schriften von Aerzten, welche den Mangel an praktischen und theoretischen Kenntnissen der Chemie durch aufgethürmte Hypothesen zu ersetzen suchten; eine ihren Collegen fast durchgängig eigene Leidenschaft! Dass ich eine in Berlin gekrönte (!) Schrift (*De Veneno in Botulis scripsit G. Horn Dr.*) gelesen, aber nach einem Zeitverluste von einem Tage nichts Neues und der Mittheilung Werthes darin gefunden habe, füge ich noch hinzu, um dem Vorwurfe zu entgehen, als hätte ich nicht alle literarische Hülfsmittel benutzt.

Fig. 4.



Fig. 5.

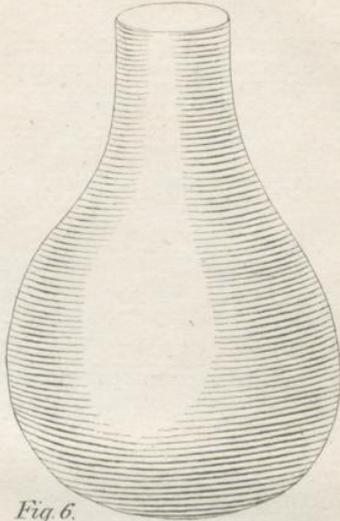


Fig. 10.

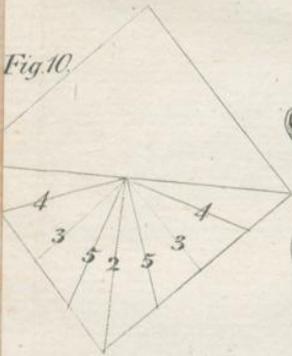


Fig. 6.

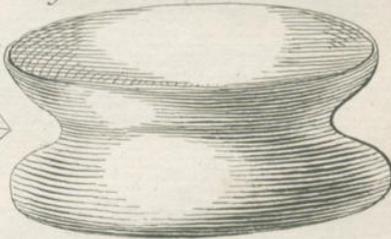


Fig. 8.

