

Allgemeine Regeln, die bei gerichtlich-
chemischen Versuchen zu beobachten
sind.

.....

I. Zur Erkennung der Körper.

§. 56.

Die gerichtlich-chemischen Untersuchungen beschränken sich fast einzig auf die qualitative Zerlegung eines Körpers und erstrecken sich nicht leicht auch auf quantitative Bestimmung. Solchergestalt werden diese Arbeiten um ein Grosses leichter. Die Art der Untersuchung ist ziemlich verschieden, je nachdem man die Gifte im todten Organismus selbst und in einer von demselben noch während des Lebens ausgestossenen Flüssigkeit, oder aber nur in verdächtigen, mit dem Organismus noch nicht in Berührung gekommenen Substanzen aufsuchen soll. Obgleich die erstere Untersuchung viel häufiger vorkommt, und viel grössere Wichtigkeit hat, so will ich doch mit dem Einfachsten anfangen, um auf diese Weise eine Art von Schule für diejenigen zu bilden; welche sich in dergleichen Arbeiten festsetzen wollen oder müssen.

§. 57.

Vor allen Dingen muss man wissen, ob der zu untersuchende Körper organischer oder anorganischer Natur ist. Sehr häufig giebt schon das äussere Ansehn den Hauptbestandtheil zu erkennen. — Ueber die organische oder anorganische Natur erhält man aber Aufschluss durch die Anwendung des Feuers. Eine hier

Statt findende Verkohlung zeigt im Allgemeinen die organische Mischung. Man erhitzt dann eine kleine Probe in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre und beobachtet, ob die Dämpfe feuchtes Reactionspapier, das man in schmalen Streifchen in die oben offene Glasröhre einsteckt, afficiren; eine saure Reaction zeigt gewöhnlich (durchaus nicht allgemein) vegetabilische, eine alkalische Reaction (Entwicklung von Ammoniak) animalischen Ursprung an.

Ist der verdächtige Körper eine Flüssigkeit, so kann man einen kleinen Theil zur Trockenheit verdampfen um den trockenen Rückstand im Feuer zu behandeln; diese Versuche geben häufig Licht über die ganze Sache. Sehr kleine Mengen Arsenik und Quecksilber, wenn sie mit einer organischen Substanz vermischt sind, wird freilich selbst ein sehr geübter und mit diesen Dingen vertrauter Chemiker selten mit voller Bestimmtheit erkennen, da beides durch das bei der Verbrennung der organischen Substanz sich bildende empyreumatische Oel leicht verdeckt wird. Andere anorganische Gifte können aber nicht leicht der Aufmerksamkeit des Experimentators entgehen; und schon das hat Werth, dass man weiss, andere giftige anorganische Substanzen sind nicht zugegen, und man hat die übrige Untersuchung nur auf Quecksilber oder Arsenik zu richten.

Hier ist noch zu berücksichtigen:

- 1) ob die Kohle schwierig oder leicht sich einäschern lasse?

Beides lässt sich nur deutlich erkennen, wenn man den Körper auf einer Unterlage von Glas oder Platin mittelst des Löthrohrs erhitzt.

- 2) Ob der Körper völlig verbrennlich sei?
- 3) Welche Farbe und welchen Aggregationszustand der Rückstand besitze.
- 4) Die chemischen Eigenschaften des Rückstandes sind auf sogleich weitläufig zu beschreibende Weise genau zu bestimmen; überhaupt verfährt man mit der Asche wie mit einem anorganischen Körper, wenn es nöthig wird, sie genauer kennen zu lernen.

Körper anorganischer Natur.

§. 58.

Gesetzt der Körper zeige keine Verkohlung und weisse sich also als einen anorganischen Körper aus, so ist es die nächste Aufgabe, irgend ein Auflösungsmittel für den vorliegenden Körper zu finden. Man versuche zunächst das Wasser, und es ist der günstigste Fall, wenn dieses sich als Auflösungsmittel zeigt.

§. 59.

A. In Wasser auflösliche Körper.

Löst der Körper sich in Wasser spärlich auf, so wendet man Siedehitze an, um eine bei gewöhnlicher Temperatur völlig gesättigte Auflösung zu haben. Auch kann man deswegen Siedehitze anwenden, um beim Erkalten Krystalle zu erhalten, welche häufig Mitbeweise für einen gewissen Körper sind. Aus ähnlichem Grunde kann man auch in Wasser leicht auflösliche Körper in der Siedehitze auflösen; will man aber die Auflösung zu

dem Versuche mit den Reagentien anwenden, so ist es besser, sie in angemessenem Grade zu verdünnen.

§. 60.

Diese so erlangte Flüssigkeit vertheilt man in die Probierröhrchen, nachdem man ihre physikalischen Eigenschaften und vorzüglich die Farbe bemerkt hat und stellt die Versuche mit den Reagentien in folgender Reihe an:

- 1) **Reactionspapiere:** eine saure Reaction ist vielen Salzen eigen, wenn sie auch als neutrale anzusehen sind; die Metallsalze im Allgemeinen, Alaun u. a. m.; eine alkalische Reaction ist häufiger im Wege, und sie muss immer theils mit Salpetersäure (zu Versuch 14 und 15.) theils mit Salzsäure (zu den übrigen Versuchen) aufgehoben werden.
- 2) **Schwefelwasserstoffwasser:** immer nur in leicht sauren Flüssigkeiten zu gebrauchen und sehr allmählig denselben zuzugiessen; gewöhnlich ist es in solchem Maasse anzuwenden, dass der Geruch nach Schwefelwasserstoff sehr durchdringend hervortritt: es darf jedoch keine Salpetersäure im Ueberschusse, noch freie Chlorine und schweflige Säure zugegen seyn, weil diese den Schwefelwasserstoff zersetzen und den Schwefel als weisses Pulver ausscheiden. Man verschliesse das Glas mit diesem Reagens und lasse es 24 Stunden ruhig stehen; ist nach dieser Zeit oder auch nach kürzerer der Geruch des Reagens verschwunden, so giesst man eine neue Portion davon hinzu, bis der Geruch auch nach der angegebenen

Frist sich noch deutlich zeigt. Den entstandenen Niederschlag bringt man durch Kochen der Flüssigkeit dahin, dass er sich mehr zusammen bezieht, und sich dann auf dem Filter leichter sammeln lässt. Auch wird das Kochen deswegen nothwendig, um allen überschüssigen Schwefelwasserstoff zu entfernen, welcher von manchen Schwefelverbindungen etwas auflöst. Ich setze dieses Reagens sogleich an die Spitze aller übrigen, weil dadurch schon mehrere Körper im Allgemeinen erkannt werden. Nicht werden dadurch gefällt: die Alkalien, die sogenannten Erden und von den hier zu berücksichtigenden Metallen, Eisen, Zink, (Uran, Mangan, Nickel, Kobalt). Gefällt werden aber:

gelb: Arsen, im Zustande arseniger Säure, als Rauschgelb, bei Gegenwart einer freien Säure; ohne dieselbe tritt nur eine gelbe Färbung oder eine Trübung ein; Arsensäure lichtergelb, beinahe citronengelb, nur bei Gegenwart einer freien Säure (Salzsäure) und einem grossen Ueberschusse von Schwefelwasserstoffwasser.

Cadmium, pomeranzengelb.

Zinnoxid, schmutzig, mit einem Stich ins Bräunliche.

Ziegelroth: Antimon.

Braun oder schwarz: Quecksilber. Das Oxyd wird zuerst zu Oxydul reducirt und das Doppelchlorid (ätzender Sublimat) zu Einfachchlorid (Mercurius dulcis), welches als fast unlöslich in Wasser als weisses Pulver zum Vorschein kommt; bei grössern Zusatz erhält man aber einen schwarzen Niederschlag, Schwefelquecksilber.

Zinnoxidul, bestimmt braun.

Blei	} häufig, vorzüglich bei den erstern, zeigt sich, wenn man schnell das Reagens zusetzt, auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Metallspiegel.
Wismuth	
Kupfer	
Silber	
Gold	
Platin	

Die Eisenoxydsalze werden nur desoxydirt, die vorher gefärbte Flüssigkeit beinahe völlig entfärbt und es fällt Schwefel als ein leichtes Pulver nieder.

- 3) Schwefelwasserstoffammoniak: immernur in sauren, aber doch so viel als möglich neutralen Flüssigkeiten und wo No. 2. keinen Ausschlag gegeben hat. Hat No. 2. einen Niederschlag gegeben, so giebt dieses Reagens den nämlichen, ist also überflüssig: wohl aber kann man dieses Reagens benutzen, nachdem man Alles durch No. 2. fällbare entfernt hat. Auch durch dieses Reagens werden nicht gefällt: die Alkalien, Magnesia, (Berylline und Zirkone). Gefällt werden:

Weiss: Alaunerde, hydratisch, bei einiger Concentration so, dass eine ziemlich feste Gallerte entsteht;
Zinkoxyd.

Fleischfarben: Mangan.

Roth: Uran.

Schwarz: Eisen (Nickel, Kobalt im Ueberschusse etwas löslich).

- 4) Blutlaugensalz: wie No. 3. anzuwenden. Es giebt keinen Niederschlag mit den Alkalien, nur in grosser Concentration erscheint in Barytauflösungen ein weisslichgelber Niederschlag. Unter den Metallen werden nicht gefällt: Platin Gold, Arsen, (Antimon aus dem weinsauren Doppelsalze mit Kali). Gefällt werden:

Weiss: Die sogenannten Erden, bei möglichster Neutralität der Auflösung (ausgenommen Magnesia);
 Eisenoxydul, an der Luft schnell sich bläuernd;
 Mangan, permanent weiss;
 Cadmium;
 Zinn-Oxydul und Oxyd;
 Antimon (aus der salzs. Auflösung);
 Blei;
 Wismuth;
 Quecksilber-Oxydul und Oxyd;
 Silber.

Lichtgrünlich weiss: Nickel.

Grün: Kobalt (bläulich Chrom).

Röthbraun: Kupfer (Uran).

Blau: Eisenoxyd und Oxydoxydul; das erstere dunkel, beinahe schwarz.

Hier ist zu bemerken, dass der weisse Niederschlag durch Blutlaugensalz häufig bläulich erscheint, vorzüglich bei einem grossen Säureüberschusse. Man kann gewöhnlich die Zersetzung des Reagens durch die Säure an einem Geruch nach bittern Mandeln erkennen.

5) Aetzkali oder Natron: wie No. 3. Nicht gefällt werden die Alkalien (gewöhnlich wird aber Kalk, Strontian und Baryt gefällt, wegen der im Reagens enthaltenen Kohlensäure, die auch bald eine Trübung veranlasst, wenn die Flüssigkeit im Anfange nicht getrübt wurde) und Arsen (Platin nicht bei Natron). Gefällt wird permanent, d. h. der gebildete Niederschlag ist im Ueberschusse des Auflösungsmittels nicht wieder auflöslich:

Weiss: Magnesia;
 Mangan, an der Luft schnell sich bräuernd;
 Cadmium;
 Wismuth;

- Eisenoxydul, an der Luft grau und braun sich färbend.
- G e l b:** (Uranoxyd) Kupferoxydul, an der Luft bald grün werdend, ziegelroth später;
Quecksilberoxyd;
Platin durch Kali, orange, als Doppelsalz.
- B r a u n:** Eisenoxyd;
Silber, schmutzig;
Gold.
- G r ü n:** Eisenoxydul schmutzig, an der Luft sich bräunend.
Kupferoxyd, erst grün (basisch), dann blau (hydratisch), durch Kochen und bei etwas Ueberschuss von Alkali braun werdend (das Wasser verlierend).
Nickeloxyd, apfelgrün.
- B l a u:** Kobalt.
- S c h w a r z:** Quecksilberoxydul.

Gefällt und im Ueberschusse aufgelöst wird:

- Alaunerde, weiss; (Glycine);
Antimonoxyd, jedoch bildet sich ziemlich schnell wieder ein Niederschlag.
Zink, weiss.
Zinn, Oxydul und Oxyd, weiss.
Blei, weiss, in grossem Ueberschusse auflöslich.
Chrom, grün.

6) Aetzammoniak. Wie No. 3. Nicht gefällt werden die Alkalien, Arsen und Gold. Gefällt werden permanent:

W e i s s: Magnesia, aber nicht bei starkem Säureüberschuss.

- Alle sogenannten Erden.
Mangan }
Eisenoxydul } wie durch Aetzkali.
Blei;
Wismuth;
Antimon;
Quecksilberoxyd als Doppelsalz.

G e l b: Uran;

Platin, krystallinisch, als Doppelsalz.

Braun: Eisenoxyd.

Grün: Eisenoxydoxydul, an der Luft braun werdend.

Schwarz: Quecksilberoxydul, bei Concentration der Auflösung und des Aetzammoniaks grau (metallisch).

Gefällt und im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder aufgelöst wird:

Zink	} weiss — farblos aufgelöst.
Cadmium	
Zinnoxidul und Oxyd	

Kupferoxydul, gelb, farblos aufgelöst, die Flüssigkeit färbt sich in Berührung mit Sauerstoff sehr rasch blau.

Kupferoxyd, wie durch Aetzkali, mit ultramarinblauer Farbe auflöslich.

Kobalt, grünlichblau, mit Mahagonifarbe nur bei Zutritt der Luft auflöslich.

Nickel, grün, mit sapphirblauer Farbe.

Chromoxydul, grünlich — farbig.

Silber, nur grauliche Trübung — farblose Auflösung.

7) Kohlensaures Natron. Nicht gefällt werden: Kali, Lithon (bei einiger Verdünnung), Arsen, Gold, Platin, letztere beide nur bei vollkommener Neutralität. Permanent werden gefällt:

Weiss: Baryt	} bei Säureüberschusse und Verdünnung nur kochend vollkommen.
Strontian	
Kalk	

Magnesia, auch bei Neutralität selbst kochend unvollkommen.

Alaunerde, Glycine.

Mangan.

Eisenoxydul.

Zinkoxyd.

Cadmium.

Zinnoxidul und Oxyd.

Blei.

Wissmuth.

Antimon.

Gelb: Quecksilberoxydul bei Concentration.

Kupferoxydul.

Silber.

Roth: Quecksilberoxyd, ziegelroth.

Kobalt, rosenroth, desto unvollkommener, je saurer die Auflösung ist. Der Niederschlag wird bei grossem Ueberschuss des Reagens blau und nur im ersten Augenblicke in geringem Grade aufgelöst.

Braun: Eisenoxyd bei Verdünnung.

Grün: Chrom.

Eisenoxyduloxyd.

Kupferoxyd, bläulichgrün.

Nickeloxyd, blaspapfelgrün, desto unvollkommener, je saurer die Auflösung ist.

Schwarz: Quecksilberoxydul bei Verdünnung der Auflösung.

Gefällt und im Uebermaase wieder gelöst wird;

Uran, gelb.

Eisenoxyd bei grosser Concentration. Die Auflösung wird durch Verdünnung zersetzt, und das Eisenoxyd vollständig ausgeschieden; diess kann man als ein Zeichen der Reinheit des Eisenoxyds ansehen; denn ist ein kleiner Gehalt von Arsen- oder arseniger, oder auch von Phosphorsäure zugegen, so wird das Eisenoxyd nicht vollständig durch Verdünnung gefällt, und die Auflösung bleibt gelb.

8) Kohlensaures Ammoniak. Nicht gefällt wird: Kali, Lithon, Magnesia, Arsen, Gold, Kobaltoxyd und Nickel bei Säureüberschuss.

Permanent wird gefällt:

Weiss: Baryt

Strontian

Kalk

} bei Säureüberschuss nur koehend voll-
kommen.

- Alaunerde,
 Mangan,
 Eisenoxydul.
 Cadmium,
 Zinnoxidul und Oxyd,
 Blei,
 Wissmuth,
 Antimon,
 Quecksilberoxyd.
Gelb: Quecksilberoxydul (bei Concentration),
 Silber,
 Platin, als Doppelsalz,
Braun: Eisenoxyd bei Verdünnung,
Grün: Eisenoxyduloxyd, an der Luft schnell braun
 werdend.
Schwarz: Quecksilberoxydul bei Verdünnung.
 Gefällt und im Uebermaasse wieder aufgelöst wird
 (Glycine, Uran).
 Zinkoxyd, weiss — farblos.
 Kupferoxydul, gelb — farblos
 Kupferoxyd, bläulichgrün — ultramarinblau.
 Kobalt, rosenroth — gleiche Farbe
 Nickel, blaspapfelgrün — gleiche Farbe } auch aus der neu-
 tralen Auflösung
 und kochend un-
 vollkommen.

Durch die aufgeführten Reagentien (2—8) lernt man die Körper kennen, welche die Rolle einer Base spielen und in dieser Rücksicht kann man hier noch anreihen:

- 9) Schwefelsäure, anwendbar in sauren Flüssigkeiten; es werden dadurch aus sehr verdünnten Auflösungen Baryt und Blei als weisse Pulver gefällt, minder empfindlich ist dieses Reagens für Strontian, Kalk und Quecksilberoxydul. Der schwefelsaure Baryt ist in keiner Säure auflöslich, etwas wenig in concentrirter Schwefelsäure;

das schwefelsaure Blei ist durch Salzsäure zersetzbar, ist auch in Salpetersäure auflöslich, obgleich nur in geringer Menge, und in verschiedenen Salzaufösungen nach Bischoff, besonders im essigsauren Ammoniak.

10) Salzsäure anwendbar in sauren Flüssigkeiten; gefällt werden aus sehr verdünnten Auflösungen Silber und Quecksilberoxydul; ersteres käsig, am Lichte schnell sich schwärzend, in concentrirter Salzsäure etwas auflöslich, auch kochend in einer Auflösung von Chlornatrium; letzteres weniger empfindlich, gelblich und pulverig niederfallend, durch überschüssige Säure wird der Niederschlag (Einfach Chlorquecksilber oder Kalomel) in doppelt Chlorquecksilber oder Aetzsublimat übergeführt, welcher in Wasser ziemlich löslich ist. Aus sehr concentrirter Flüssigkeit wird Blei gefällt, der Niederschlag ist weiss und krystallinisch.

11) Metalle: Zink und Kupfer. Beide sind nur in sauren Flüssigkeiten anzuwenden; sie scheiden einige Metalle in regulinischer Form aus, wobei sogenannte Arborescenzen sich bilden.

Zink schlägt folgende Metalle nieder:

Cadmium, hellgrau, meist moosartig.

Blei, stahlgrau.

Kupfer, roth.

Wismuth } schwarz und unvollkommen, mehr

Antimon } pulverig als baumartig.

Quecksilber, grau, pulverig.

Silber

Gold

Platin

} mit eigenthümlichem Glanze und Farbe.

Kupfer schlägt folgende nieder:

Quecksilber.

Silber.

Gold.

Platin (Wissmuth).

Für Quecksilber und Silber ist das Kupfer bequemer, weil das weisse Metall auf dem rothen Kupfer leichter erkannt wird. Man braucht zu diesem Behufe nur einen Tropfen der Auflösung auf die ein klein wenig erwärmte Kupferplatte auffallen zu lassen und nach einiger Zeit wieder wegzuspülen. Der durch Quecksilber erzeugte weisse Fleck wird beim starken Erhitzen schwarz, der durch Silber erzeugte bleibt weiss.

Die Reagentien, welche man anwenden muss, um die Körper, welche saurer Natur sind, zu erkennen, sind die folgenden:

42) Kalkwasser. Der Kalk giebt in Wasser schwer oder gar nicht auflösliche Salze mit Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, arseniger oder Arsensäure. Diese sind aber sämmtlich in Salpetersäure oder Salzsäure auflöslich. Daher muss denn auch die Flüssigkeit so neutral als möglich seyn; ist eine der angeführten Säuren in freiem oder reinem Zustande zugegen, so entsteht erst ein Niederschlag, wenn mit dem Kalkwasser der Ueberschuss der Säure gesättigt ist, welcher das entstandene Salz im Anfange aufgelöst hielt. Wenn man also so viel Kalkwasser zusetzt, bis eine bestimmte alkalische Reaction zum Vorschein kommt, so weiss man bestimmt, dass alles dadurch Fällbare gefällt ist, da das Kalkwasser nicht mehr von dem Nieder-

schlage auflöst, als es vermöge des Wassers auflöst.

Alle jene unlöslichen Kalksalze sind weiss und durch geringe Nuanzen im Ansehen unterschieden. Auf chemischem Wege lassen sie sich folgender Maassen erkennen: Kohlensaurer Kalk braust mit Säuren und lässt sich vor dem Löthrohr ätzend machen; schwefelsaurer Kalk giebt vor dem Löthrohre auf der Kohle Schwefelcalcium, aus welchem eine Säure Schwefelwasserstoff entbindet; phosphorsaurer Kalk giebt in Salpetersäure zur Sättigung gelöst mit essigsaurem Blei phosphorsaures Blei, welches durch eine leichte Probe erkannt wird; auch entsteht mit Silbersolution, in derselben Auflösung ein eigelber Niederschlag, ohne dass arsenige Säure zugegen ist. Arsenigsauren und arsensauren Kalk erkennt man durch die nach Knoblauch riechenden weissen Dämpfe, welche die Salze, auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, austossen, und dadurch, dass die Salze in Salzsäure bis zur Sättigung aufgelöst mit Schwefelwasserstoffwasser einen gelben Niederschlag geben. Der kieselsaure Kalk wird durch Salzsäure zersetzt, die Kieselsäure scheidet sich während des Abdampfens als Gallerte aus und bleibt wenn man die zur Trockene abgerauchte Masse mit destillirtem Wasser behandelt, als feines Pulver zurück.

Man darf nicht übersehen, dass das Kalkwasser übrigens auch wie ein Alkali wirkt und alle jene unter No. 3. aufgeführten Niederschläge giebt, mit geringen Modificationen.

13) Chlorbaryum wird sehr häufig zur Entdeckung der Schwefelsäure gebraucht. Der schwefelsaure Baryt ist in Wasser unlöslich und erscheint daher auch bei der grössten Verdünnung; er ist weiss und löst sich in Salzsäure nicht auf. Bei Anwendung dieses Reagens hat man darauf zu sehen, dass die Flüssigkeit, zu welcher man dasselbe bringt, sauer oder neutral sei, und durchaus keinen Ueberschuss an Alkali habe, und dass bei Gegenwart von freier Salzsäure und Salpetersäure (vorzüglich der letztern) die Flüssigkeit gehörig verdünnt sei. Die Auflösung des Chlorbaryums von der Concentration, wie man sie als Reagens anwendet, wird von Salzsäure oder Salpetersäure, erstere von der gewöhnlichen, letztere selbst noch mit der zwei bis dreifachen Menge Wasser verdünnt, gefällt, dort, weil das Chlorbaryum in concentrirter Salzsäure sehr schwerlöslich ist, hier weil sich salpetersaurer Baryt bildet, der, ob er gleich nur 12 Theile Wasser zu seiner Auflösung erfordert, doch wegen seiner leichten Krystallisirbarkeit ausgeschieden wird.

14) Essigsäures Blei giebt noch mehr und schwerlöslichere Salze als No. 13. Es darf nur in sauren oder streng neutralen Auflösungen angewandt werden, jedes freie Alkali schlägt das Bleioxyd nieder. In Wasser schwerlösliche Niederschläge giebt das essigsäure Blei in Flüssigkeiten, welche Chlor enthalten, so gut als unlösliche Niederschläge entstehen bei Gegenwart von Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, arseniger und Arsensäure. Das Chlorblei ist aus-

gezeichnet durch das käsige Ansehen, wenn es frisch gefällt wird, und durch die Nadeln, die sich bilden, wenn man den Niederschlag in heissem Wasser bis zur Sättigung auflöst und langsam abkühlen lässt. Die übrigen angeführten Niederschläge sind in Salpetersäure auflöslich oder dadurch zersetzbar; das schwefelsaure Blei ist in Wasser und Salpetersäure unter den angeführten am schwerlöslichsten, doch keineswegs unlöslich, wie man hin und wieder anzunehmen geneigt ist; das kohlen-saure Blei löst sich mit Aufbrausen auf, das phosphorsaure, arsenigsaure und arsensaure Blei völlig ruhig und ziemlich leicht; das phosphorsaure Blei hat eine Eigenthümlichkeit, die es sogleich erkennen lässt: getrocknet und auf der Kohle vor dem Löthrohre zum Flusse gebracht und etwas darin erhalten krystallisirt es beim Erkalten mit desto schärferen Krystallflächen (Dodekaëdern), je kleiner die Kugel und je langsamer die Abkühlung ist, wobei die Kugel gewöhnlich von selbst wieder einen Augenblick ins Glühen kommt. Arsenigsaures und arsensaures Blei erkennt man durch die weissen nach Knoblauch riechenden Dämpfe, die es ausstösst, wenn man es auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt: das kieselsaure Blei, was, so wie das entsprechende Kalksalz, nicht leicht in gerichtlichen Fällen vorkommen möchte, wird wie das Kalksalz erkannt, nur muss man hier Salpetersäure anwenden, statt der Salzsäure.

Natürlich muss man, wo dieses Reagens anzuwenden ist, wohl berücksichtigen, dass man

Schwefelsäure oder Salzsäure nicht in die Flüssigkeiten vorher einbringt.

15) Salpetersaures Silber giebt beinahe überall einen Niederschlag, wo das vorhergehende Reagens einen giebt. Schwefelsäure und deren Salze erzeugen aber nur bei gehöriger Concentration einen Niederschlag, da das schwefelsaure Silber in 80 Theilen Wasser auflöslich ist. Für Chlorine ist dieses Reagens am empfindlichsten und bestimmtesten. Es entsteht ein weisser, käsiger, am Lichte schnell blaugrau und endlich schwarz sich färbender Niederschlag, der in Salpetersäure nicht löslich ist; Spuren einer Chlorinverbindung werden durch milchweisse Trübungen angezeigt, die oft erst nach 24 Stunden zu bemerken sind. Phosphorsäure und arsenige Säure geben eigelbe in Salpetersäure und Aetzammoniak lösliche Niederschläge; dabei erscheinen dieselben bloß in neutralen Auflösungen; ist Säureüberschuss in der zu untersuchenden Flüssigkeit zugegen, so stumpft man denselben nach Hinzusetzen von ein paar Tropfen Silbersolution durch vorsichtig und tropfenweiss hinzugefügtes Aetzammoniak ab. Dieser Process ist langweilig und ermüdend, aber nicht zu umgehen, denn beim Zugiessen des Aetzammoniaks misslingt der Versuch, da der Niederschlag sich sogleich im Aetzammoniak auflöst und gar nicht sichtbar wird. Bei Gegenwart von Arsensäure und deren Salze, wo man auf gleiche Weise verfahren muss, erhält man einen rothbraunen Niederschlag.

Wie bei No. 13. ist natürlich zu beachten, dass

man nicht vor Anwendung dieses Reagens Salzsäure oder Chlorine in einer andern Verbindung in die Flüssigkeit bringt.

- 16) Schwefelsaures Kupferoxyd findet nur zur Entdeckung des Arsens seine Anwendung, daher es am besten dorthin verwiesen werden kann.

In Wasser nicht auflösliche Körper.

Nach den einfachen Körpern, welche in Wasser beinahe durchgängig unlöslich sind, lösen sich die Verbindungen derselben mit Sauerstoff am seltensten, oder am spärlichsten in Wasser auf. Das Verhältniss der in Wasser löslichen gegen die unlöslichen Verbindungen bleibt beinahe bei den Fluoriden das nämliche; es wächst jedoch bei den Bromiden und Jodiden, und ist bei den Chloriden beinahe umgekehrt.

§. 61.

Ist man also genöthigt ein anderes Auflösungsmittel aufzusuchen, als Wasser, so geht man zunächst zu den Säuren über. Man braucht sie in folgender Reihe: Salpetersäure, Salzsäure, Salpetersalzsäure. Hat man jedoch durch Löthrohrproben einigen Aufschluss über die Natur des Körpers erhalten, so kann man auch sogleich Salzsäure oder Salpetersalzsäure wählen, welche von beiden für den Zweck geeigneter ist.

§. 62.

B. In Säuren auflösliche Körper.

Bei der Behandlung des zu untersuchenden Körpers mit Säuren hat man zu bemerken:

- 1) Ob sich der Körper vor und bei der Auflösung auf irgend eine Weise verändere? Manche Körper verändern sich auf irgend eine Art, entfärben oder färben sich, zerfallen in Pulver u. s. w.
- 2) Ob sich der Körper ruhig und leicht auflöse?
- 3) Ob Aufbrausen Statt finde?
- 4) Ob das dabei entweichende Gas farblos sei oder nicht?

Ungefärbte Gasarten sind bei Anwendung von Salpetersäure: Kohlensaures Gas, schwefligsaures Gas, Stickstoffoxydgas bei abgehaltenem Sauerstoffgas, auch bei der ersten Einwirkung und bei Verdünnung der Salpetersäure Schwefelwasserstoffgas; bei Anwendung von Salzsäure: Wasserstoffgas, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Arsenikwasserstoff. Gefärbte Gasarten und zwar mehr oder weniger tief gelb: bei Anwendung von Salpetersäure: salpetrige Säure (gebildet, indem das durch Zersetzung der angewandten Salpetersäure eigentlich sich erzeugende Stickstoffoxydgas den Sauerstoff aus der nicht abgeschlossenen Luft an sich zieht), wo man auf eine Oxydation des zu untersuchenden Körpers schliessen muss; bei Anwendung von Salzsäure: Chlorine.

- 5) Ob das entwickelte Gas Geruch habe und welchen? vorzüglich bei den farblosen Gasarten zu berücksichtigen. Kohlensaures Gas riecht stechend; Schwefelwasserstoffgas nach faulen Eiern; Arsenikwasserstoffgas ekelhaft, knoblauchartig; Wasserstoffgas verschieden nach den Körpern, welche mit Salzsäure behandelt werden.
- 6) Ob der Körper sich vollständig auflöse?

Es können zwei Körper verbunden seyn, wovon der eine in der angewandten Säure unlöslich ist. In Salpetersäure sind unlöslich;

Kohle.

Schwefel, vorzüglich wenn grössere Mengen mit Metallen verbunden sind, wo häufig die einfache Salpetersäure von der gewöhnlichen Stärke gar nicht oder höchst unbedeutend eingreift. Es wird jedoch, wenn auch ein grosser Theil ausgeschieden wird, ein anderer Theil zu Schwefelsäure oxydirt, wie man dann leicht durch Barytsolution nachweisen kann. Kleine Mengen (einige Procente) Schwefel, mit Metallen verbunden, werden gar nicht sichtbar, indem der Schwefel sich mit den Metallen zugleich oxydirt.

Die starkgebrannten sogenannten Erden,

Chromoxydul, gegläht.

Antimon, wird blos oxydirt, ohne sich beträchtlich aufzulösen, ist aber ein anderes Metall mit dem Antimon verbunden, wie Blei, so geht ein grösserer Theil davon mit in die Flüssigkeit über.

Manganhyperoxydul und Hyperoxyd in der Kälte und bei starker Verdünnung; bei längern Stehen und Anwendung von Wärme werden beide jedoch aufgelöst.

Zinn, es bildet sich blos Oxyd, verhält sich jedoch bei Gegenwart eines andern Metalles wie das Antimon.

Gold, Platin.

Schwefelsaurer Baryt.

Schwefelsaures Bleioxyd, jedoch nicht vollständig.

Chlorsilber.

In Salpetersäure lösen sich auf:

Die Alkalien und überhaupt alle übrigen Metalle und Metalloxyde, auch Gold- und Platinoxyd, im nicht geglähten Zustande.

Das Eisenoxyd löst sich äusserst schwierig, das Hydrat desselben jedoch leichter auf. Die Auflösung lässt durch Kochen ein basisches Salz fallen.

Die kohlen-sauren Salze solcher Oxyde, die in der Salpetersäure auflöslich sind, unter Aufbrausen.

Die phosphor-sauren Salze sämmtlich, bisweilen erst bei einiger Erwärmung, ohne Aufbrausen.

Die arsenig- und arsensauren Salze.

In Salzsäure sind unlöslich:

Kohle,

Schwefel,

Phosphor,

Die starkgebrannten sogenannten Erden, vorzüglich bei einiger Verdünnung der Säure und nicht lange fortgesetzter Digestion.

Arsen,

Chromoxydul geglüht.

Zinnoxid durch Salpetersäure bereitet, besonders bei einiger Verdünnung der Säure.

Quecksilber und sein Oxydul, welches in Chloridul (Calomel) umgewandelt wird; in der Kälte und bei nicht gar zu grossem Ueberschusse von Säure.

Silber wird sehr langsam in Chlorsilber verwandelt, welches sich in concentrirter Salzsäure etwas auflöst.

Gold, Platin,

Schwefelsaurer Baryt.

Es sind auflöslich:

alle übrigen Metalle und alle Metalloxyde (wozu auch die von Gold und Platin gehören), ausgenommen Silberoxyd, Quecksilberoxydul und Bleioxyd (vergl. No. 10. S. 55.) die sogenannten Erden und das Chromoxydul im nicht geglüheten Zustande;

Zinn löst sich unter Wasserstoffgasentwicklung auf, desgleichen die Hydrate der Oxyde.

Quecksilberoxyd und Einfach-Chlorquecksilber (Chloridul) zu Doppel-Chlorquecksilber (Chlo-

rid). Alle bei der Salpetersäure aufgeführten Salze, ausser diejenigen, deren Basen in unauflösliche Chloride umgewandelt werden.

Salpetersalzsäure wirkt wie Salzsäure nur stärker und kräftiger. Sie oxydirt Schwefel, Phosphor, Arsen, schneller als die einfachen Säuren und löst Quecksilber, Gold, Platin auf; Silber wird in Chlorsilber verwandelt.

§. 63.

Löst sich der Körper in der zuerst angewandten Säure nicht vollständig auf, so muss dann nach Absonderung der Flüssigkeit der Rückstand weiter untersucht werden. Natürlich können nach Anwendung des Löthrohrs einige aufgezählten Glieder in der Reihe der Auflösungsmittel übersprungen werden und man schreitet unmittelbar zu den stärkern Säuren und andern analytischen Methoden, von welchen sogleich die Rede seyn soll.

§. 64.

Bei der Behandlung der Körper mit Säuren ist noch Folgendes zu berücksichtigen: man suche die Auflösung so neutral oder gesättigt zu erhalten, als immer möglich ist. Beides erreicht man durch ein und dasselbe Verfahren. Hat man sich nämlich überzeugt, dass der Körper vollkommen in der Säure löslich sei, so trägt man denselben zu einer kleinen Menge Säure (die man nicht zu concentrirt anwendet), in kleinen Portionen unter schwachem Erwärmen, bis man bemerkt, dass der Körper nicht weiter angegriffen oder aufgelöst wird.

Die erhaltene Auflösung dient nun zu den Reagentien-Versuchen, und zwar wendet man hier am zweckmäßigsten folgende Reagentien in nachstehender Reihe an:

- 1) Wasser. Es schlägt durch Bildung von basischen Salzen hauptsächlich zwei Metalloxyde nieder: Wismuth und Antimon. Doch muss die Auflösung möglichst neutral und concentrirt seyn; wendet man kochendes Wasser an, so werden auch Quecksilberoxydul und Oxydsalze gefällt.
- 2) Chlorbaryum.
- 3) Chlorcalcium oder Kalkwasser. Letzteres kann jedoch einen Niederschlag bewirken durch bloße Neutralisirung der Säure, wodurch dem aufgelösten Körper also das Auflösungsmittel entzogen wird; zum wenigsten darf man mit dem Zusetzen von Kalkwasser nur so lange fortfahren, bis bei saurer Reaction noch ein Niederschlag entsteht.
- 4) Essigsäures Blei.
- 5) Salpetersäures Silber. Da alle Sauerstoffsäuren, die in Wasser nicht, wohl aber in Salpetersäure sich auflösen, mit Silberoxyd das auflöslichste Salz in dieser Art geben, so entsteht sehr häufig mit Silbersolution, vorzüglich wenn dieselbe nicht vollkommen neutral ist, gar kein Niederschlag, den man aber zum Vorschein bringen kann, so wie man durch Aetzammoniak den Säureüberschuss hinwegnimmt. Diese Operation muss sehr vorsichtig geschehen, weil die Silbersalze im Allgemeinen auch in Aetzammoniak eben so auflöslich sind. Wo man daher nur Spuren der Säure vor sich hat, da muss man das

Aetzammoniak nur mit einem Glasstäbchen, das man in das Aetzammoniak eintaucht, übertragen. Natürlich darf man mit diesem Glasstäbchen nicht in der Probeflüssigkeit umrühren und dann unmittelbar wieder in das Aetzammoniak eintauchen. Am besten lässt man das Aetzammoniak vom obern reinen Rande des Probierröhrchens hinablaufen und bewerkstelligt die Mengung der beiden Flüssigkeiten durch Umschütteln oder ein anderes Glasstäbchen. Gewöhnlich entsteht der Niederschlag auf der Grenze zwischen den beiden Lagen als eine feine Scheibe von der eigenthümlichen Farbe, wenn man das Aetzammoniak so ruhig als möglich hinzufügt, da es als specifisch leichter sich obenauf schwimmend erhält.

Man sieht leicht ein, dass 2 bis 5 nur um die Gegenwart einer Säure zu entdecken angewandt werde. Diese ist dann jedenfalls an eine Base gebunden, zu deren Entdeckung man in diesem Falle nur folgende Reagentien anwenden kann:

- 6) Schwefelsäure,
- 7) Salzsäure,
- 8) Schwefelwasserstoff, der jedoch zum grossen Theil zersetzt wird, wenn man Salpetersäure als Auflösungsmittel benutzt hat.

Die Alkalien und das Schwefelwasserstoffammoniak sind aus dem Grunde hier nicht anwendbar, weil diese auch nur durch Entziehung des Auflösungsmittels, nämlich durch Sättigung der Säure, die nur in freiem Zustande als Menstruum wirkt, einen Niederschlag erzeugen würden. Erhält man also durch 6 bis 9 kei-

nen bestimmten Ausschlag, so muss man ein Verfahren einschlagen, über das ich sogleich weitläufiger sprechen muss.

§. 65.

Wenn die Reagentien 2 bis 5 keinen Niederschlag geben, so ist die grösste Wahrscheinlichkeit, dass mit der Säure ein in Wasser auflösliches Salz gebildet worden sei, welches ganz auf obige Weise weiter untersucht wird; nur dass man hier natürlich Versuche zur Entdeckung der Säure nicht nöthig hat, da diese ja bekannt ist.

§. 66.

C. Behandlung mit kohlensaurem Natron.

Nur selten, vielleicht niemals ist man in gerichtlich-chemischen Fällen genöthigt, zu dieser Operation seine Zuflucht zu nehmen. Doch der Vollständigkeit wegen soll mich dieses ungemein geringe Bedürfniss nicht abhalten, das Nöthige darüber anzuführen.

Die Behandlung mit kohlensaurem Natron ist eigentlich nur da an ihrem Platze, wo man mit einem in Wasser sehr schwerlöslichen oder unlöslichen Salze zu thun hat. Man bewerkstelligt nämlich hierbei einen mehr oder minder vollkommenen Austausch der Bestandtheile, wenn die Base des zu untersuchenden Körpers die Kohlensäure binden kann. Hat aber ein solcher Austausch auch nicht Statt, so wird doch, (zum wenigsten in gerichtlich-chemischen Fällen) das Natron als die stärkere Base die Säure der Base, womit sie vorher verbunden war, entziehen, und

die Base ausscheiden. Meistens ist dieselbe in Wasser unlöslich und bleibt häufig mit derselben Farbe, wie der angewandte Körper, am Boden liegen.

Man kann auf zweierlei Weise diese Behandlung der zu untersuchenden Körper mit kohlen-saurem Natron vornehmen, entweder denselben mit der dreifachen Menge des trocknen Salzes mischen und schmelzen, oder auch blos mit einer Auflösung einige Zeit lang kochen. Letztere Methode ist die hier bequemere und ausreichende.

Man entfernt sodann das Natron durch sorgfältiges Auswaschen und behandelt dann den Rückstand mit Säuren auf oben beschriebene Weise. Bleibt ein Rückstand, so kocht man ihn von Neuem mit kohlen-saurem Natron und fährt solchergestalt so lange fort, bis bei Anwendung der Säure alles verschwindet.

Die in dem zu untersuchenden Körper enthaltene Säure ist jetzt mit dem Natron verbunden. Man verwandelt zuerst das überschüssig angewandte kohlen-saure Natron in salpetersaures, entfernt einen etwaigen Säureüberschuss durch Abdampfen und prüft mit den Reagentien auf die Natur der Säure.

Das kohlen-saure Natron ist auch da anwendbar, wo man reine arsenige Säuren vor sich hat. Dieselbe ist in Wasser viel schwerer auflöslich als das arsenig-saure Natron, und die charakteristischen Niederschläge erfolgen bestimmter mit dem gebildeten Salze als mit der reinen Säure.

Körper organischer Natur.

§. 67.

Die Körper der organischen Natur erfordern bei ihrer Untersuchung ein ganz anderes Verfahren: im Allgemeinen keine Behandlung mit den Säuren und Alkalien! Sie lassen vom Auflösungsmittel ausser Wasser und Schwefelkohlenstoff nur Flüssigkeiten organischer Natur zu, mit wenigen Ausnahmen. Säuren kann man nur anwenden, wo ein besonderes, ausgezeichnetes Produkt zu erhalten ist, oder wo bei der Einwirkung selbst eine besondere Erscheinung bemerkt wird. Dabei wird aber der Körper meistens ganz verändert, und es ist nicht möglich, ihn aus dem durch die Säure erhaltenen Produkte in der anfänglichen Gestalt wieder darzustellen. Die gewonnene Auflösung wird auch mit ganz andern Reagentien geprüft: Galläpfelauszug und einige Metallsalze sind die vorzüglichsten. Doch da von den organischen Stoffen nur Oxalsäure, das Opium und das Morphinum hier zu betrachten sind, so will ich eine weitere allgemeine Betrachtung der hier anwendbaren Methoden ganz unterlassen: es möchte eine solche, ohne für vorliegenden Zweck von grossem Nutzen zu seyn, zu viel Raum einnehmen.

§. 68.

Bisher habe ich angenommen, der verdächtige Körper sei nicht in einem Leichname oder in einer vom Vergifteten noch während seines Lebens ausgestosse-

nen Flüssigkeit, oder überhaupt in einer, organische Substanzen enthaltenden Materie aufzusuchen gewesen. Nun muss ich aber das Nöthige über die Methode anführen, welche zu befolgen ist, wenn die Contenten des Darmkanales vorgelegt werden, und man die Vermuthung hat, dass hier irgend ein Gift sich finden müsse.

Man berücksichtige hier vor allen Dingen Alles, was man mit dem Geruch und dem Gesicht beurtheilen kann; durch den Geruch wird man, wenn die Fäulniss nicht schon eingetreten ist, die Blausäure erkennen, den Phosphor, weniger deutlich Salz- und Salpetersäure; durch das Gesicht, das man selbst mit Gläsern unterstützen muss, gröbere Stückchen von giftigen Stoffen, welche sich nicht leicht auflösen, vorzüglich in den im Darmkanale vorkommenden dicklichen Flüssigkeiten, wie arsenige Säure, Calomel, u. s. w. Hier muss man besonders genau, die innere Fläche des aufgehobenen Stückes des Darmkanales untersuchen, an welche die Theilchen des Giftes durch Schleim angeheftet sind, und sehr häufig in der Mitte von entzündeten Stellen entdeckt werden. Manche Gifte verrathen sich durch die Farbe; Quecksilberoxyd und Oxydul, Zinnober, die Schwefelungsstufen des Arsens, u. s. w. Doch verdeckt hier sehr häufig die Beschaffenheit des Inhaltes des Darmkanales, und des Darmstückes selbst, wenn es bereits stark in Fäulniss übergegangen ist, diese Kennzeichen so, dass sie unbrauchbar werden.

Erst nachdem man hier alles Mögliche gethan, gehe man zur chemischen Untersuchung über. Man stelle eine vorläufige Untersuchung nur erst mit einem Theile

der zu Gebote stehenden Masse an; und richte sie ganz und gar auf anorganische giftige Substanzen. Hierbei berücksichtige man, was unter II. angeführt werden wird. Giebt sich auch bei der grössten Mühe nichts von einem anorganischen Gifte zu erkennen, so stelle man mit der übrigen Masse die Untersuchung auf organische Gifte an. Ist aber schon bedeutende Fäulniss eingetreten, so ist die grösste Wahrscheinlichkeit da, dass die organischen Gifte mit in den Kreis der durch die Fäulniss veranlassten Zersetzungen gezogen worden seien. Doch haben Orfila und Lesueur (Heckers Lit. Ann. d. ges. Heilk. 1823. Sept. S. 44. ausführlicher in Froriep's Notizen. 1823. No. 454. u. 455.) das Morphinum, was sie als essigsäures Salz gegeben hatten, zwar nicht als solches, doch in reiner krystalisirter Gestalt noch nach mehreren Monaten darstellen können.

II. Zur Darstellung der einzelnen hier zu betrachtenden Körper.

§. 69.

Die bisher gegebenen allgemeinen Regeln erstreckten sich blos auf die Entdeckung oder Erkennung der verschiedenen Gifte. Man schreitet darauf zur Darstellung des Giftes. Ich halte es nämlich durchaus für nothwendig, dass der mit einer gerichtlichen Untersuchung beauftragte Chemiker darauf hinarbeite, den Behörden irgend einen Beweiss für das aufgefundene Gift zu übergeben. Natürlich muss, wenn es nicht in natura zu erlangen wäre, irgend eine Verbindung desselben,

die es gehörig charakterisirt, dargestellt werden. Ich werde hierauf bei Betrachtung jedes einzelnen Körpers gehörige Rücksicht nehmen. Hier muss ich jedoch noch einige allgemeine Regeln, welche dabei zu berücksichtigen sind, vorausschicken.

§. 70.

Wo es nur irgend möglich ist, muss man das Gift mechanisch aus dem übrigen Inhalte des Darmkanales, oder aus dem Ausgebrochenen herauszuziehen suchen. Nur erst, wenn man sich völlig von dieser Unmöglichkeit überzeugt hat, schreitet man zu chemischen Mitteln. Häufig ist aber hier die trübe, oder dickliche, schleimige Consistenz der Massen, welche man zur Untersuchung überkommt, recht sehr im Wege. In solchem Falle reibt man die thierischen Massen mit Wasser zusammen, das man erst kalt, dann kochend anwendet; später kann man das Ganze auch eine Stunde lang kochen. Man scheidet darauf die Flüssigkeit von dem Ungelösten. Diess geschieht am besten, indem man das Ganze ruhig stehen lässt, bis sich die gröbern Theile gesetzt haben, worauf man die darüberstehende Flüssigkeit abgiesst oder sie auch mit dem Heber absondert. Diese Flüssigkeit, wenn sie vielleicht noch nicht hell genug wäre, kann man durch Leinwand oder auch durch sehr dünnes Papier zu filtriren suchen. Doch geht das sehr häufig viel zu langsam, als dass man dabei stehen bleiben darf. In solchem Falle kocht man entweder die Flüssigkeit etwas ein, oder man giesst etwas Weingeist dazu, oder etwas Salpetersäure, oder versucht auch, durch Chlorine die Flüssigkeit zu klären oder die thierischen Stoffe weniger cohärent zu machen,

so dass die Flüssigkeit leichter filtrirt werden kann. Die Chlorine empfiehlt sich vorzüglich in dem Falle, wo durch ausgetretenes Blut, die Flüssigkeit braun oder gar schwärzlich aussieht; man wendet sie in Gasform an.

§. 71.

Hierbei erhält man Theile, welche nicht in Auflösung gegangen sind: diese dürfen durchaus nicht unberücksichtigt bleiben. Ist Arsen oder Quecksilber vorhanden, kocht man dieselben zu wiederholten Malen mit Salpetersäure aus; zwei Mal wird wohl völlig hinlänglich seyn. Bei feuerbeständigen Körpern kann man diese Rückstände in Kohle oder Asche verwandeln: man macht einen irdenen (hess.) Tiegel hell rothglühend, und wirft kleine Portionen nach und nach ein; es ist diess besser, als die ganze Masse auf einmal in dem Tiegel einzupacken und nach und nach zu erhitzen; man muss einen sehr grossen Tiegel anwenden, wenn man nicht will, dass die Substanzen, indem sie sich vor ihrem Verbrennen aufblähen, aus dem Tiegel herausgehoben werden sollen. Doch mehr noch anzuführen, wäre wohl überflüssig, da ich bei den einzelnen Körpern das Uebrige und die für jeden Fall angemessenen Regeln beibringen muss.